

**Photoreaktivität von Trifluormethyldiazirinen:  
Synthese, quantenchemische Rechnungen und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Björn Raimer  
aus Goslar

1. Referent:	Prof. Dr. Thomas Lindel
2. Referent:	apl. Prof. Dr. Jörg Grunenberg
3. Referent:	Prof. Dr. Matthias Tamm
eingereicht am:	16.04.2014
mündliche Prüfung (Disputation) am:	10.07.2014

Druckjahr 2014

## **Vorveröffentlichungen der Dissertation**

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### **Publikationen**

B. Raimer, T. Lindel, „Photoactivation of (*p*-methoxyphenyl)(trifluoromethyl)diazirine in the presence of phenolic reaction partners“, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6551-6555.

F. Hentschel, B. Raimer, G. Kelter, H.-H. Fiebig, F. Sasse, T. Lindel, „Synthesis and cytotoxicity of a diazirine-based photopsammaphin“, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2120-2127.

### **Tagungsbeiträge**

B. Raimer, T. Lindel, „Search for a chemoselective photoaffinity-labelling diazirine“, Poster 167, ORCHEM 2012 - 18. Vortragstagung der Liebig-Vereinigung für Organische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Weimar, 2012.

B. Raimer, P. G. Jones, T. Lindel, „Reactions of *p*-methoxyphenyl(trifluoromethyl)diazirine with phenols and tyrosine-derived molecules“, Poster 144, 14. JCF-Frühjahrssymposium der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Rostock, 2012.

A. Sudakow, B. Raimer, R. Şoldănescu, “Chemoselectivity for target analysis: Photolabeling of carboxylic acids“, Poster 30, 24. Irseer Naturstofftage, Irsee, 2012.

B. Raimer, „Towards the chemoselectivity of a brunner diazirine“, Vortrag, NTH Bottom up Symposium, Warberg, 2011.

B. Raimer, „New insights into the chemistry of photoaffinity-labeling with diazirines“, Vortrag, 15. JCF-Frühjahrssymposium der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Berlin, 2013.

## Danksagung

Ich möchte mich bei meinem Mentor Herrn Prof. Dr. Thomas Lindel bedanken, weil er mir die Möglichkeit eröffnete, die folgende Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Die Gespräche über den aktuellen Stand der Forschung werde ich in bester Erinnerung behalten, öffneten sie stets Türen, hinter welchen sich neue, spannende Aufgaben verbargen, die es zu lösen galt.

Herrn apl. Prof. Dr. Jörg Grunenberg bin ich nicht nur für die Übernahme des Korreferates zum Dank verpflichtet. Herr Grunenberg war darüber hinaus stets offen für Fragen aus dem Bereich der Computerchemie, wofür ich ebenfalls dankbar bin.

Herrn Prof. Dr. Uwe Schröder möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Den aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich für fachliche Gespräche, Wanderungen und alle Dinge, die vor, während und nach der Arbeitszeit passierten, danken. Es sind zu nennen: Nils Marsch, Alex Sudakow, Johannes Wefer, Maren Ballhaus, Carlo Allmann, Tina Bohlmann, Alex Frichert, Anne Klewe, Jan-Hendrik Lang und Jan-Niklas Schäckermann. Ganz besonderer Dank gilt den Kollegen, die diese Arbeit kritisch durchsahen.

Für die ehemaligen Mitglieder gilt natürlich entsprechendes: Dr. Elisabeth Schöttner, Dr. Nicolas Jacobi, Dr. Rareș Moldovan, Dr. Kristina Simon, Dr. Rodica Șoldănescu, Dr. Fabia Hentschel, Dr. Bohdan Snovydyvych, Dr. Mona Al Batal, Dr. Santosh Kumar Adla, Dr. Benjamin Troegel, Dr. Werner Telle, Dr. Thomas Wartmann, Naeem Gulzar, Viktoria Butsch, Katja Seidel, Immo Burkhardt und Benjamin Scherer.

Ich danke weiter allen Praktikanten sowie Ramona Stolte, die während eines Teils ihrer Ausbildung für mich arbeitete.

Dem FIOC sei für finanzielle Unterstützung bei verschiedenen Tagungsreisen sowie dem Sekretariat des Instituts für die Unterstützung bei den verschiedensten Anliegen gedankt. Passend dazu danke ich: Brigitte Brinkmann, Gabriele Salomon und Rose-Maire Weiss.

Allen analytischen Abteilungen danke ich für die schnelle und kompetente Bearbeitung aller Anfragen: Frau Dr. Ibrom, Frau Holba-Schulz, Frau Krafft, Herrn Dr. Papke, Herrn Dr. Beuerle, Frau Mlynek und Frau Kadhim.

Ich danke allen Freunden, die mich während dieses Ganges begleiteten und mir die Augen für die Welt außerhalb der Universität offen hielten.

Ich bin mir sicher, dass ich ohne die Unterstützung meiner Familie, besonders meiner Mutter und natürlich auch meiner Freundin Annalena, nicht in die Situation geraten wäre, diese Dankesworte verfassen zu dürfen, wofür ich aber sehr dankbar bin.

## Inhalt

1	Zusammenfassung .....	1
2	Ziele der Arbeit .....	10
3	Stand der Forschung .....	13
3.1	Photoaffinitätsmarkierung .....	13
3.1.1	Markierungsreagenzien .....	15
3.1.2	Markierungsexperimente mit Diazirinen .....	21
3.1.3	Durchführung und Auswertung von Photoaffinitätsmarkierungs- experimenten mit Diazirinen .....	28
4	Chemie der 3 <i>H</i> -Diazirine .....	31
4.1	Eigenschaften und Synthese .....	31
4.2	Carbene als reaktive Intermediate der Diazirinchemie .....	34
4.3	Bestrahlungsexperimente und Reaktionsmechanismen .....	44
5	Ergebnisse und Diskussion .....	53
5.1	Untersuchungen zur Regioselektivität des 3-( <i>p</i> -Methoxyphenyl)-3- trifluormethyl-3 <i>H</i> -diazirins ( <b>3</b> ) .....	53
5.2	Arbeiten zur Synthese eines Photophenylalanins II ( <b>14</b> ) .....	67
5.3	Arbeiten zur Synthese halogener L-Histidinderivate als Ausgangspunkt für photoaktivierbare Modifikationen .....	77
5.4	Synthese und Reaktivität von photoaktivierbaren <i>N</i> -Methyl-2-(3-tri- fluormethyl-3 <i>H</i> -diaziriny)imidazol ( <b>1</b> ) und –benzimidazol ( <b>2</b> ) .....	80
5.5	Teilsynthese und Photoreaktivität von Photopsammalin A ( <b>69</b> ) .....	93
5.6	Quantenchemische Berechnung von <sup>19</sup> F-NMR-chemischen Verschiebungen .....	103
6	Experimenteller Teil .....	120
6.1	Analytik, Geräte, Reagenzien und Arbeitsmethoden .....	120
6.2	Verbindungen aus Kapitel 5.1 .....	123
6.2.1	Bestrahlungsexperimente mit Diazirin <b>3</b> und Phenolen als Reaktionspartnern .....	126
6.2.2	Bestrahlung von Diazirin <b>3</b> in Gegenwart von Cyclohexan .....	136
6.3	Verbindungen aus Kapitel 5.2 .....	138
6.3.1	Bestrahlungsexperimente von Diazirin <b>4</b> mit Phenol ( <b>6</b> ) .....	146
6.4	Verbindungen aus Kapitel 5.3 .....	148
6.5	Verbindungen aus Kapitel 5.4 .....	152
6.5.1	Bestrahlungsexperimente von Diazirin <b>2</b> mit EtOH .....	159
6.5.2	Bestrahlungsexperimente von Diazirin <b>2</b> mit Phenol .....	160

6.6	Verbindungen aus Kapitel 5.5 .....	165
6.6.1	Bestrahlungsexperimente mit Diazirin <b>5</b> .....	169
6.7	Verbindungen aus Kapitel 5.6 .....	172
7	Kristallographischer Anhang .....	179
7.1	Kristallstrukturdaten von <b>225</b> .....	179
7.2	Kristallstrukturdaten von <b>49</b> .....	181
7.3	Kristallstrukturdaten von <b>50</b> .....	184
7.4	Kristallstrukturdaten von <b>43</b> .....	186
7.5	Kristallstrukturdaten von <b>283</b> .....	191
7.6	Kristallstrukturdaten von <b>285</b> .....	194
8	Computerchemischer Anhang .....	197
8.1	Carbenstrukturen berechnet für Abbildung 19 .....	197
8.2	Carbenstrukturen berechnet für Abbildung 23 .....	219
8.3	Carbenstrukturen berechnet für Abbildung 31 .....	232
8.4	Optimierte Strukturen zur Bestimmung der Übergangszustände zur ..... Bildung von <b>256</b> und <b>258</b> sowie der ringeöffneten Folgeprodukte .....	238
8.5	Optimierte Moleküle Schema 58 und Schema 61 .....	242
8.6	Carbenstrukturen berechnet für Abbildung 36 .....	249
8.7	Berechnung der <i>E/Z</i> -Isomerisierung von <b>283</b> .....	254
8.8	Strukturen der Moleküle für die NMR-Methodenevaluierung .....	257
8.9	NMR-Berechnungen .....	260
8.10	Zusammenfassung der NMR-Berechnungen .....	309
9	Abkürzungsverzeichnis .....	312
10	Lebenslauf .....	313

## 1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte erstmalig gezeigt werden, dass 3-Aryl-3-trifluormethyl-3H-diazirine, wie sie für Photoaffinitätsmarkierungen genutzt werden, in der Lage sind, in Gegenwart von biologisch relevanten Strukturmotiven chemoselektive Carbenreaktionen einzugehen.

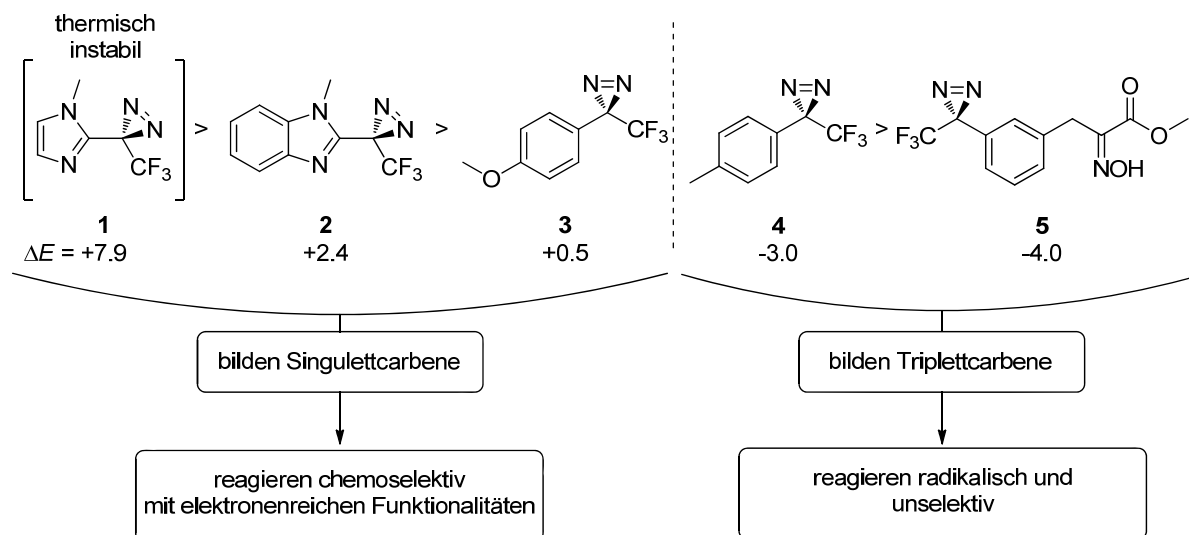


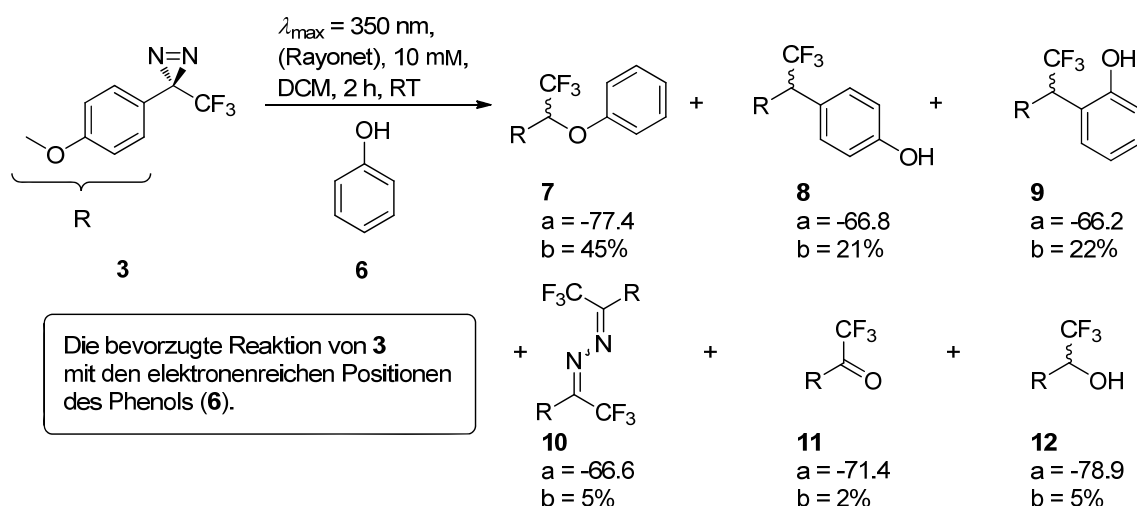
Abbildung 1: Zusammenstellung der in dieser Arbeit untersuchten Diazirine und der Energieunterschied der entsprechenden Singulett- und Triplettcarbene in der Gasphase [ $\Delta E = E_T - E_S$ , kcal/mol, B3LYP/6-311G(2d,2p)].

### Untersuchungen zur Chemoselektivität des 3-(p-Methoxyphenyl)-3-trifluormethyl-3H-diazirins (3):

Bestrahlungsreaktionen mit Diazirin **3**, zunächst in Anwesenheit von Phenolen, später von L-N,N-Dimethyltyrosinmethylester (**70**) und Dipeptid **238** zeigten, dass Diazirin **3** ein Carben bildet, welches bevorzugt mit den elektronenreichen Positionen des Reaktionspartners reagiert. Computerchemische Rechnungen auf DFT-Niveau zeigten, dass für Diazirin **3** die Bildung eines Carbens mit Singulettmultiplizität energetisch bevorzugt ist. Durch Bestrahlungsexperimente von Diazirin **3** mit deuterierten Phenolen konnte ein über ein Singulettcarben ionisch verlaufender Reaktionsmechanismus konstruiert werden.

Schema 1 zeigt die Produktverteilung der Bestrahlung von Diazirin **3** mit Phenol (**6**). Die Synthese des Diazirins **3** war bereits Teil der vorangegangenen Masterarbeit.<sup>[1]</sup> Alle anderen Diazirine (**1+2** und **4+5**) wurden erstmalig synthetisiert.

[1] B. Raimer, *Masterarbeit*, Technische Universität Braunschweig, 2010.



Schema 1: Die Photoreaktivität von Diazirin **3** ( $a = \delta_F$ ,  $b$  = Anteil am  $^{19}\text{F}$ -NMR-Gesamtintegral).

Durch im Anschluss an Bestrahlungen durchgeführte  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen wurden Übersichtspektren erhalten, in welchen die einzelnen Peaks, zur Bestimmung der Produktverteilung, integriert wurden. Die Produkte der Bestrahlungen wurden per HPLC isoliert und vollständig charakterisiert. So konnte durch  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen der isolierten Verbindungen jedem Peak in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Übersichtsspektren eine Verbindung zugeordnet werden. Neben der experimentellen Analytik der Bestrahlungsexperimente wurde für jedes Teilprojekt dieser Arbeit eine quantenchemische DFT-Studie zur Multiplizität der gebildeten Carbenintermediate durchgeführt.

### Arbeiten zur Synthese eines Photophenylalanins II (**14**):

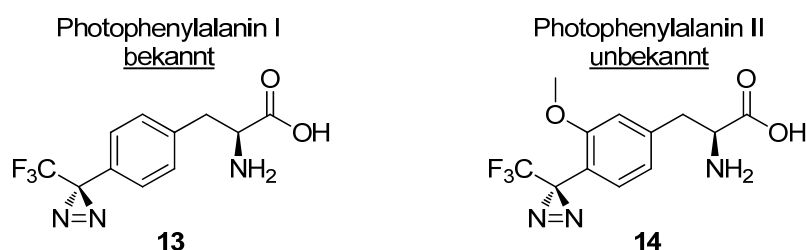
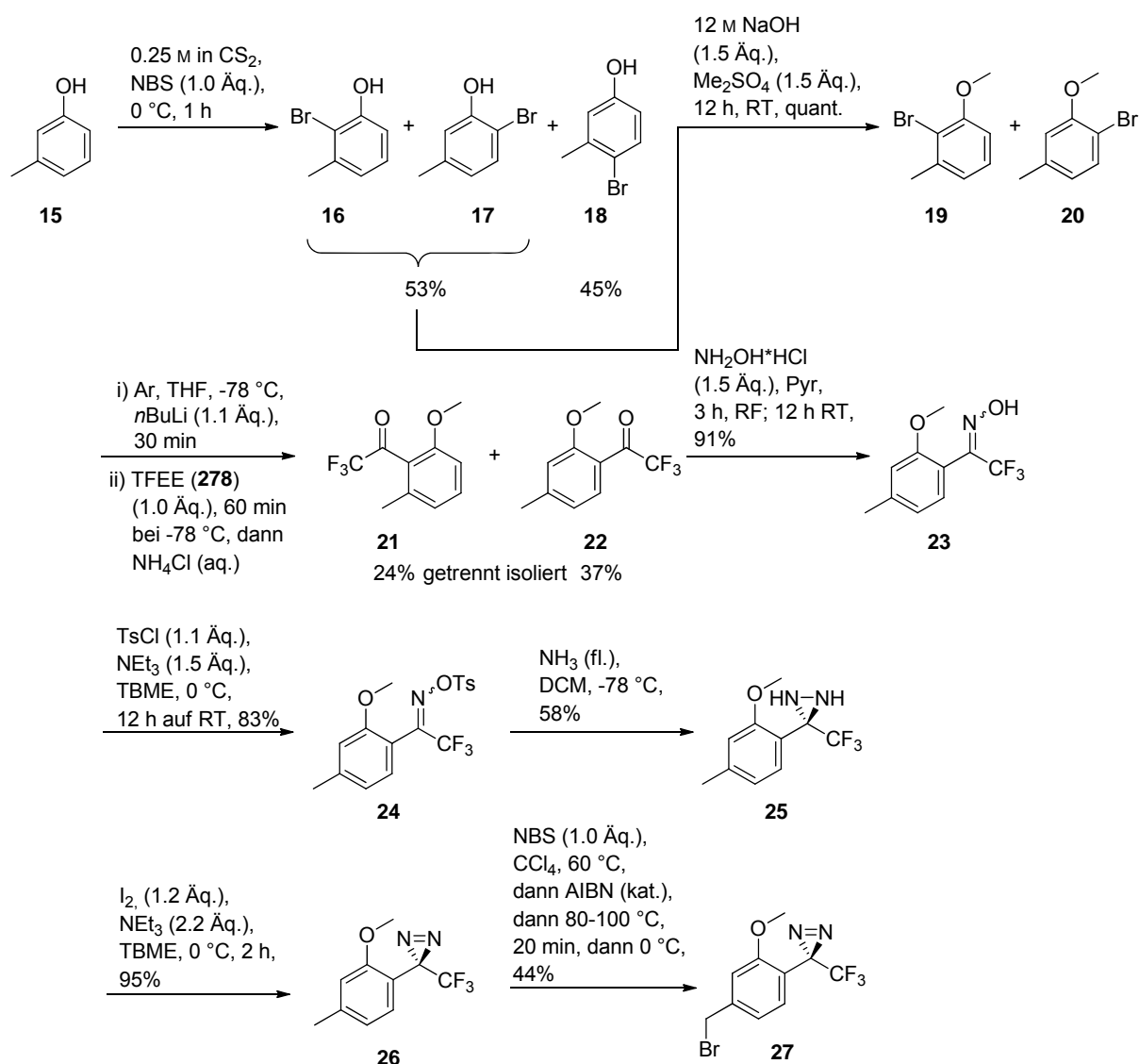


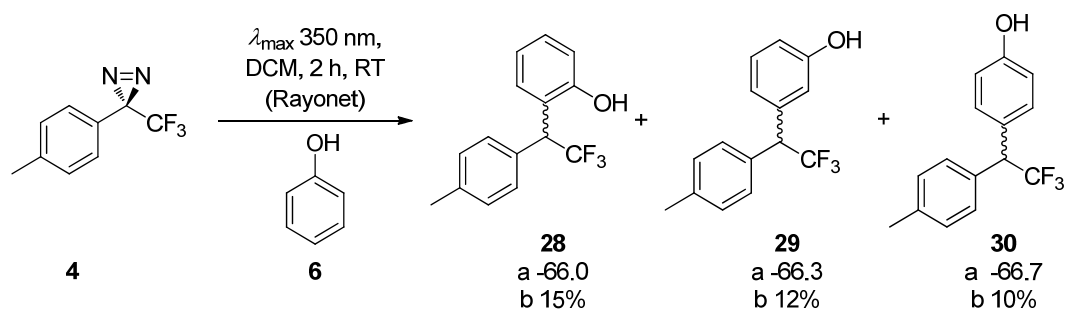
Abbildung 2: Das bekannte Photophenylalanin I (**13**) und das o-Methoxy-Analogon als Photophenylalanin II (**14**).

Diazirin **27** wurde erstmalig synthetisiert, um eine chemoselektiv reagierende Variante des bekannten Photophenylalanins I (**13**) darzustellen. Die Idee zur Synthese von Photophenylalanin II (**14**) entwickelte sich ausgehend von den Experimenten mit Diazirin **3**, dessen Carben durch die *p*-OMe Gruppe bevorzugt eine Singulettmultiplizität aufweist.



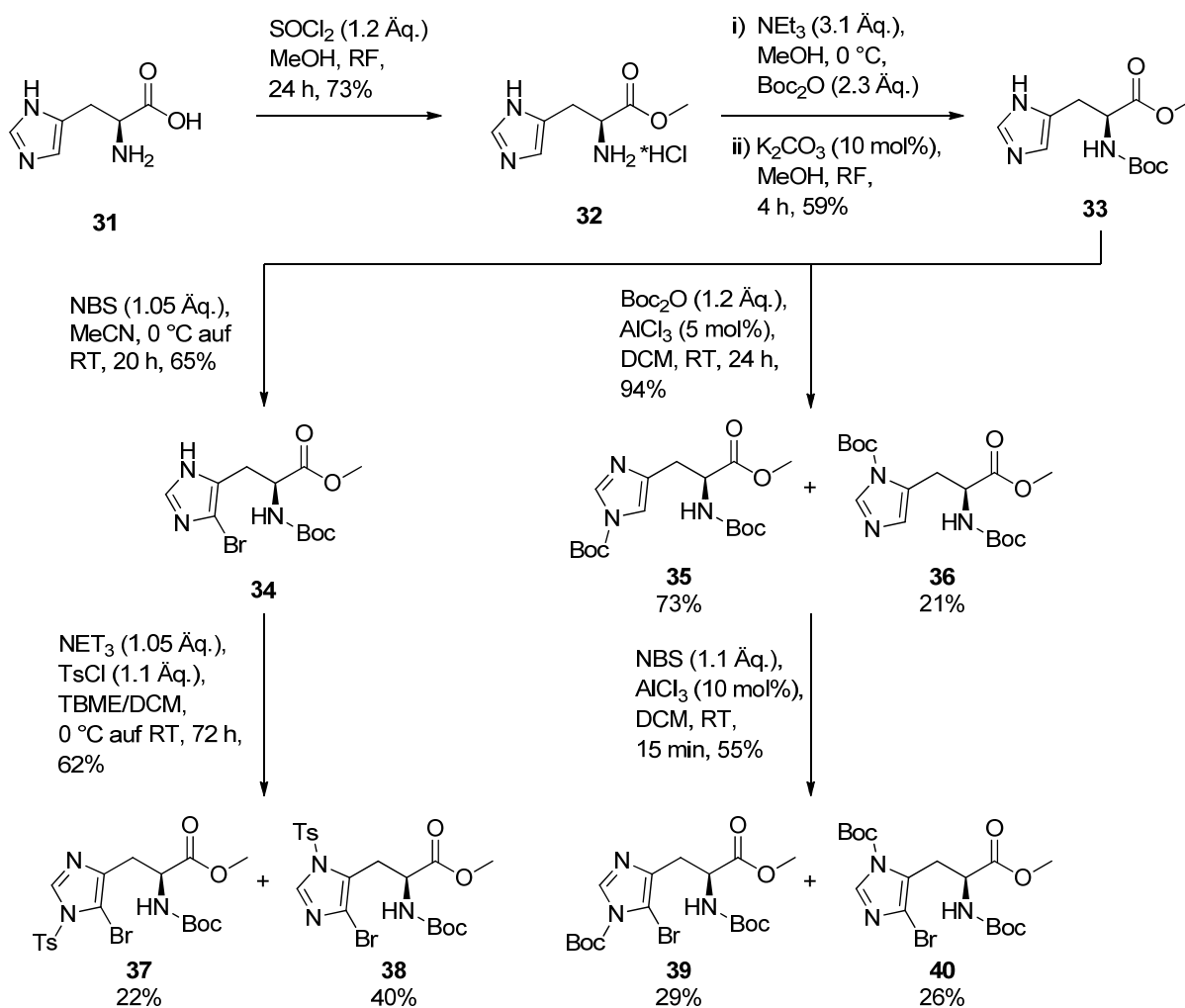
Schema 2: Zusammenfassung der Synthese von Diazirin **27**.

Diazirin **4**, ein simplifiziertes Analogon des Photophenylalanins I (**13**), wurde experimentell und computerchemisch untersucht. Es wurde gezeigt, dass mit Diazirin **4**, aufgrund der fehlenden Stabilisierung des Singulettzustandes durch die *o*-OMe-Gruppe am Phenylsubstituenten, keine chemoselektiven Markierungsexperimente durchführbar sind. Experimentell wurde die nicht vorhandene Selektivität für elektronenreiche Positionen des Reaktionspartners durch die Reaktion von Diazirin **4** mit Phenol (**6**, s. Schema 3) bewiesen. Neben den *o*- und *p*-Addukten **28** und **30** wurde das *m*-Addukt **29**, durch eine Radikalreaktion mit der elektronenarmen *m*-Position des Phenols (**6**), in einem vergleichbaren Anteil gebildet.



Schema 3: Die Photoreaktivität von Diazirin **4** (a =  $\delta_F$ , b = Anteil am  $^{19}\text{F}$ -NMR-Gesamtintegral).

### Arbeiten zur Synthese halogener L-Histidinderivate:

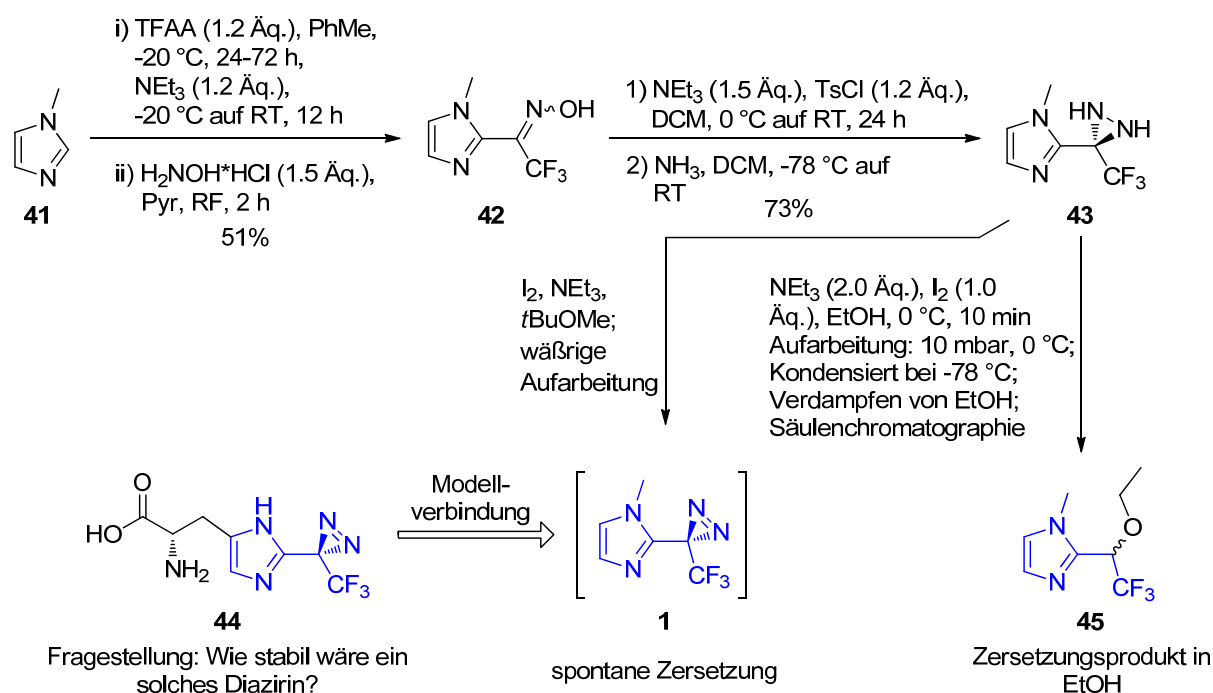


Schema 4: Die Synthese der bromierten L-Histidinderivate **37-40**.

Als Bausteine zur Synthese photoaktivierbarer L-Histidinderivate wurden erstmalig die bromierten L-Histidine **37-40** dargestellt (s. Schema 4). Als problematisch stellte sich in diesem Projekt die folgende Trifluoracetylierung in 4-Position, zur Synthese eines Diazirinylnsubstituenten, heraus. Aufgrund der Tautomerie des Imidazolylrestes

von L-Histidin wurden bei den durchgeführten Boc- und Tosylschützungen immer die entsprechenden Regioisomere **37** + **38** und **39** + **40** erhalten.

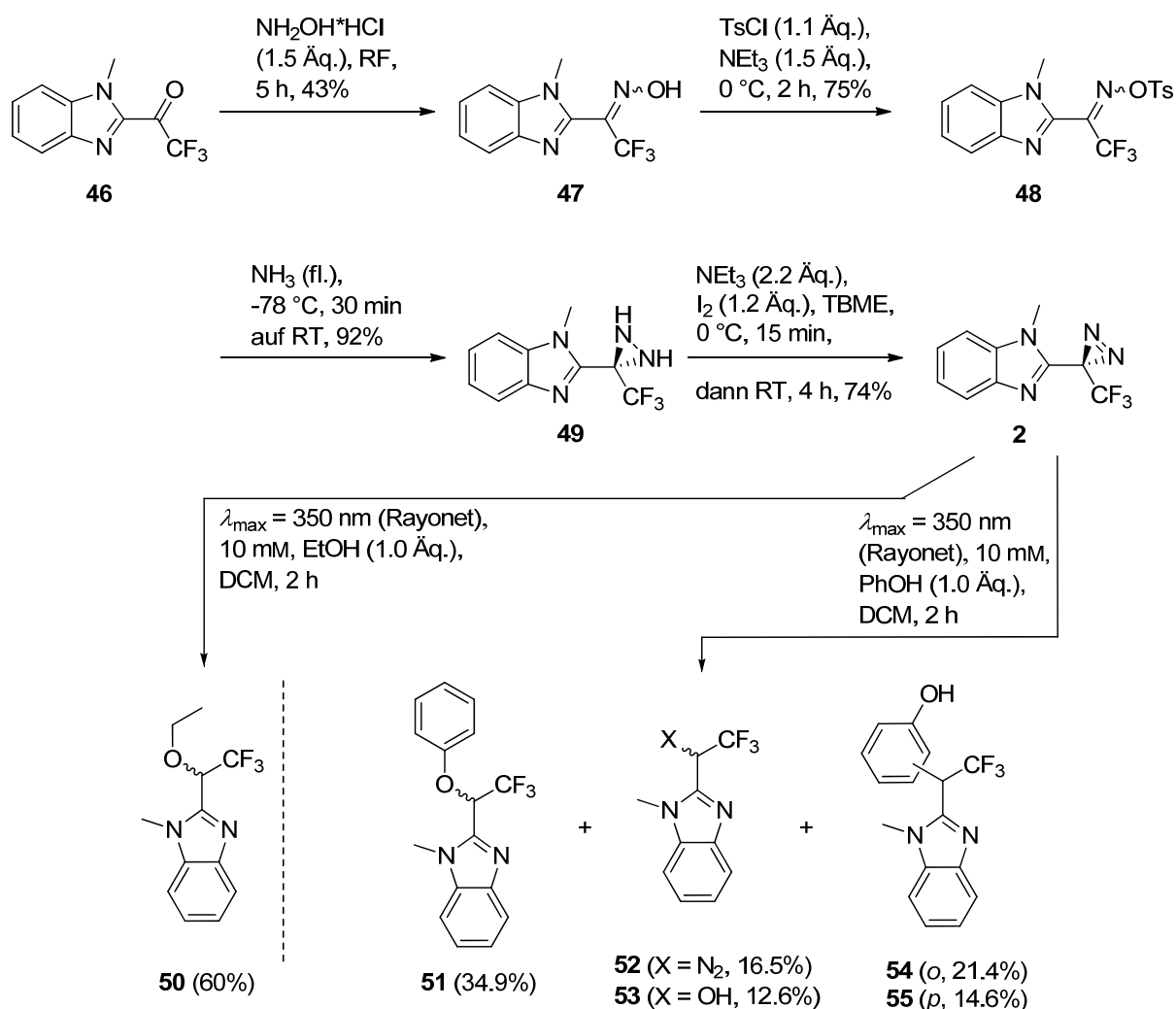
**Synthese und Reaktivität von photoaktivierbarem N-Methyl-2-(3-trifluormethyl-3H-diaziriny)imidazol (**1**) und –benzimidazol (**2**):**



Schema 5: Zusammenfassung der Synthese und der beobachteten thermischen Instabilität von Diazirin **1**.

Das Imidazolyldiazirin **1** sollte zur Einschätzung der Stabilität von Photohistidin (**44**), welches in der 2-Position einen 3-Trifluormethyl-3H-diaziriny substituenten trüge, dargestellt werden (s. Schema 5). Während Diazirin **1** thermisch instabil war und sich bei Raumtemperatur spontan zersetzte, konnte für das N-Methylbenzimidazol-analogon **2** gezeigt werden, dass dieses eine thermische Stabilität bis etwa 85 °C besaß. Die Synthese von **44** wurde aufgrund der beobachteten Instabilität von **1** nicht weiter verfolgt.

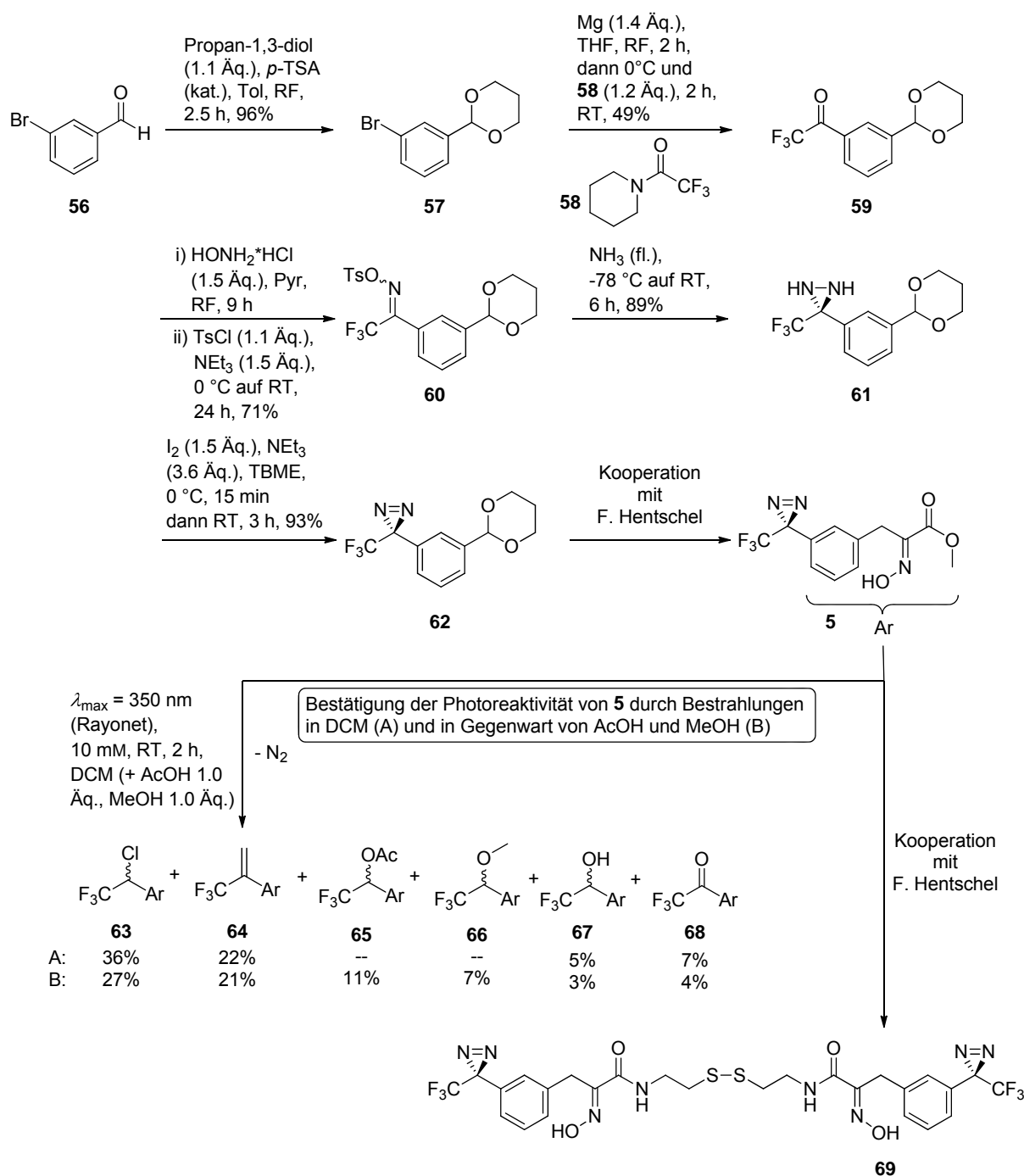
Im Anschluss an die Synthese von Diazirin **2** wurden verschiedene Bestrahlungsexperimente durchgeführt und die Photoaktivierbarkeit dieses Bausteins bestätigt. Wie bereits für Diazirin **3**, konnte durch Bestrahlung für Diazirin **2** eine Chemoselektivität beobachtet werden, die der eines Singulettcarbens entspricht, welches im Einklang mit den Ergebnissen der durchgeführten DFT-Studie war.



Schema 6: Synthese und Photoreaktivität von Diazirin 2.

**Teilsynthese und Photoreaktivität von Photopsammplin A (69):**

Diazirin **5** wurde in der Arbeitsgruppe in Zusammenarbeit mit F. Hentschel dargestellt. Die Synthese des Vorläufers **62** wurde in einer Gesamtausbeute von 28% über fünf lineare Stufen realisiert (s. Schema 7). Es konnte erstmalig die photoaktivierbare Variante **69** des marinen Naturstoffes Psammplin A (**262**) dargestellt werden. In Untersuchungen der biologischen Aktivität von **69**, durch weitere Kooperationspartner, wurde ein gemittelter IC<sub>50</sub>-Wert von 1.4 µM gegenüber 42 menschlichen Krebszelllinien festgestellt.



Schema 7: Synthese des Photopsammaplins (**69**) und die Photoreaktivität von Diazirin **5**.

Zusätzlich wurde die Photoreaktivität des Diazirins **5** untersucht, welches in seiner Photoreaktivität der des Photopsammaplins (**69**) entsprechen sollte. Dabei wurde beobachtet, dass das entstehende Carben ein Triplettcarben sein muss, da dieses bevorzugt mit dem, für Singulettcarbene inerten, Lösungsmittel Dichlormethan reagierte und dabei die Produkte **63** und **64** bildete. Auch in diesem Fall wurde die vermutete Grundzustandsmultiplizität durch DFT-Rechnungen bestätigt. Zusätzlich

wurden weitere DFT-Rechnungen unternommen, um mögliche Reaktionsmechanismen zur Bildung der Lösungsmitteladdukte zu diskutieren. Auf diesem Weg gelang es, basierend auf den Enthalpien möglicher Teilreaktionen, einen Reaktionsmechanismus zu konstruieren, der im Einklang mit der Grundzustandsmultiplizität des Carbens und den beteiligten Intermediaten steht.

### **Quantenchemische Berechnung von $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen:**

Im Zuge der Synthese der Diazirine und Bestrahlungsexperimente wurde eine große Zahl an  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen gemessen. Es wurde versucht, diese Daten in einem rein computerchemischen Teilprojekt zu nutzen. So wurde in dieser Arbeit ein Protokoll entwickelt, welches es erlaubt, auf der Basis von DFT-Berechnungen  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemische Verschiebungen mit einer Standardabweichung von 2.9 ppm, welche weniger als 1% der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Skala von Organofluorverbindungen ausmacht, zu berechnen.

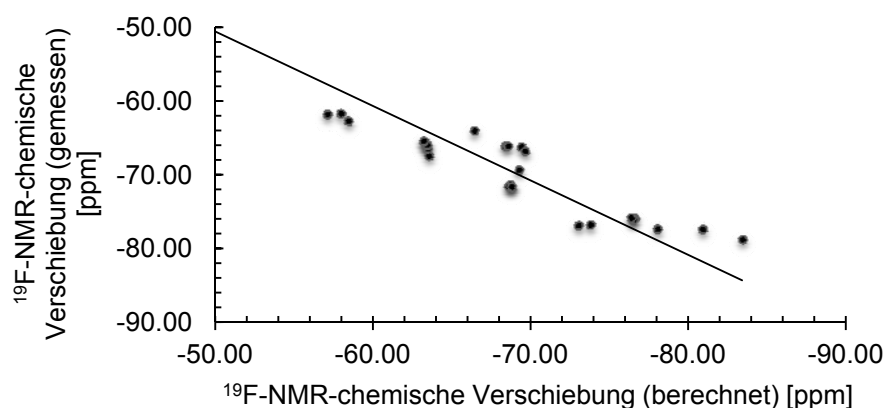
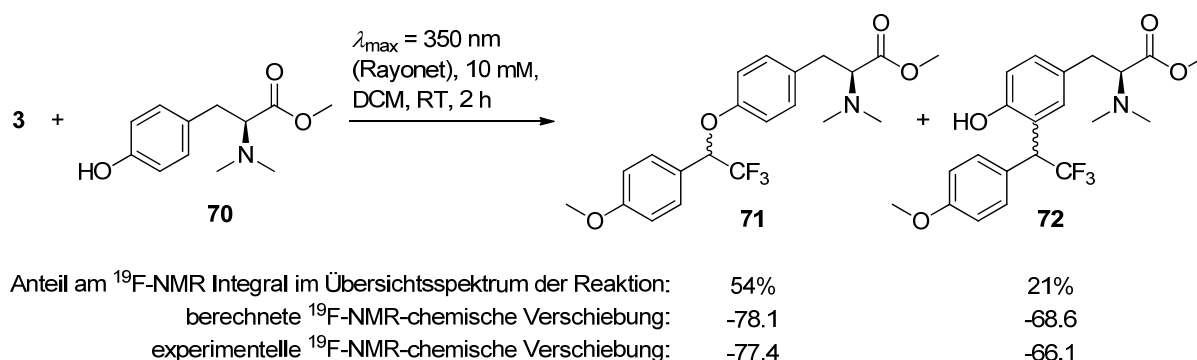


Abbildung 3: Gegenüberstellung der in dieser Arbeit berechneten  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen und der experimentellen Werte.

Durch eine Methodenevaluierung wurde die GIAO-Methode auf dem B3LYP/6-311G++(2d,2p, PCM =  $\text{CHCl}_3$ )-Niveau für die Berechnungen ausgewählt. Als Voroptimierung wurde eine Konformerauswahl, auf Basis des MMFF-Kraftfeldes, durchgeführt und die vier energetisch niedrigsten Strukturen erneut geometrioptimiert. Die einzelnen Konformere wurden auf dem B97D/6-31G\*-Niveau geometrioptimiert und ihre  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen berechnet. Im Anschluss wurden die erhaltenen chemischen Verschiebungen durch eine Boltzmannengewichtung zu einer einzigen  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebung kombiniert.

Auf diesem Weg konnten unter anderem die relativen chemischen Verschiebungen von zwei als *E/Z*-Isomere vorliegenden Oximen richtig zugeordnet werden.



Schema 8: Die Photoreaktivität von Diazirin **3** gegenüber der geschützten Aminosäure **70** sowie die berechneten und experimentellen  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen.

Dazu wurden die berechneten Verschiebungen mit den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen zweier erhaltener Kristalle verglichen. Als Hilfe zur Interpretation von Bestrahlungsreaktionen mit 3-Aryl-3-trifluormethyl-3*H*-diazirinen eignet sich das beschriebene Protokoll ebenfalls (s. Schema 8), wobei die Grenze der Genauigkeit durch die ermittelte Standardabweichung beschrieben wird.

## 2 Ziele der Arbeit

Die Photoaffinitätsmarkierung<sup>[2]</sup> ist eine Technik der chemischen Biologie, bei der miteinander wechselwirkende Moleküle durch die Bestrahlung mit Licht kovalent verbunden werden. Das Ziel ist es, Informationen über die ablaufenden Prozesse zu erhalten, wie z. B. die Identifizierung einer Bindungstasche eines Enzyms. Einer der wichtigsten Vertreter der dazu verwendeten Einheiten ist die Gruppe der 3H-Diazirine, welche nach Bestrahlung kurzlebige, reaktive Carbene bilden (s. Schema 12).

Die Technik der Photoaffinitätsmarkierung sowie die erste Darstellung von Diazirinen gehen zurück auf die 1960er Jahre.<sup>[3,4]</sup>

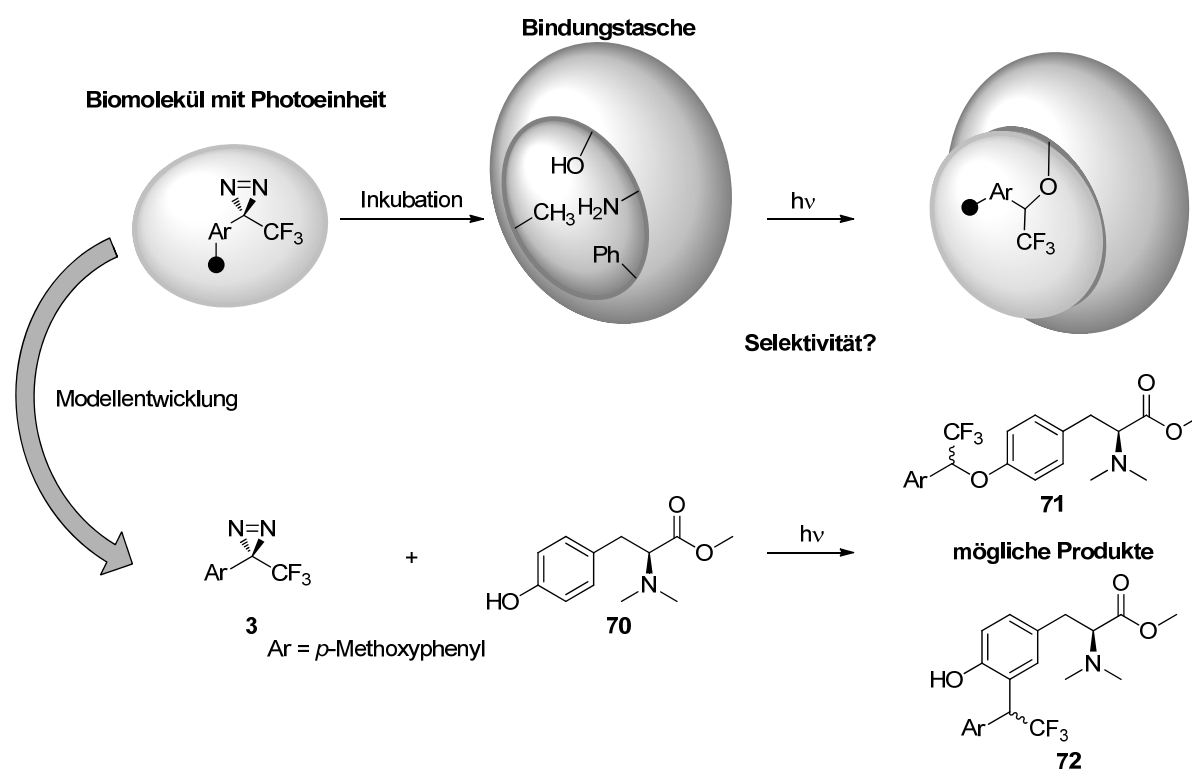


Abbildung 4: Die Untersuchung der Chemo-selektivität von Diazirinen anhand vereinfachter Modelle.

Während sich die Untersuchungen von Diazirinen detailliert mit den Prozessen des Zerfalls durch Bestrahlung oder Wärme sowie anschließenden Reaktionen der

[2] A. Singh, E. R. Thornton, F. H. Westheimer, *J. Biol. Chem.* **1962**, 237, PC3006-3008.

[3] S. R. Paulsen, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 781-782.

[4] E. Schmitz, R. Ohme, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2166-2173.



gebildeten Carbene beschäftigten, wurden Photoaffinitätsmarkierungen vorwiegend mit biologischen Analyseverfahren (Blotting-Techniken, Massenspektrometrie) untersucht. Dies hat zur Folge, dass bis heute nur sehr wenig experimentelle Daten zur detaillierten Photoreaktivität von diazirinbasierten Photoeinheiten gegenüber der Vielzahl biologisch relevanter funktioneller Gruppen existieren. Es wäre sinnvoll, möglichst chemoselektiv reagierende Photoeinheiten zu entwickeln, da dadurch die Anzahl der zu analysierenden Produkte verringert werden könnte und mit einer vereinfachten Interpretation der Ergebnisse zu rechnen wäre.

Nachdem in der Masterarbeit<sup>[1]</sup> bereits in Ansätzen gezeigt werden konnte, dass 3-(4-Methoxyphenyl)-3-(trifluormethyl)-3*H*-diazirin (**3**) regioselektiv mit den elektronenreichen Positionen von Phenol (**6**) reagiert, wurden zu Beginn dieser Arbeit folgende Ziele und Fragestellungen formuliert:

1. Untersuchung der Photoreaktivität von 3-(4-Methoxyphenyl)-3-(trifluormethyl)-3*H*-diazirin (**3**) gegenüber Phenolen und Entwicklung chemischer Modellreaktionen mit einfachen biologischen Motiven zur Simulierung der Vielfalt der Reaktionspartner für das entstehende Carben innerhalb biologischer Markierungsexperimente (s. Abbildung 4).
2. Aufklärung des Reaktionsmechanismus von Diazirin **3** anhand von Experimenten mit isopenmarkierten Phenolen sowie Unterstützung der experimentellen Ergebnisse durch computerchemische Verfahren. Insbesondere die Untersuchung des Verhältnisses zwischen der berechneten Grundzustandsmultiplizität des gebildeten Carbens und der Regioselektivität von dessen Reaktionen.
3. Abgeleitet von den Ergebnissen aus 1. und 2. die Synthese neuer, möglichst regioselektiv reagierender, 3-Aryl-3-trifluormethyl-3*H*-diazirine<sup>[5]</sup> mit potenziellem Anwendungspotential in der biologischen Chemie. Untersuchung der Möglichkeit der Synthese von entsprechenden Phenylalanin- und Histidinderivaten sowie weiterer von 3-(2-Imidazolyl)-3-trifluormethyl-3*H*-diazirin abgeleiteter Diazirine.
4. Synthese eines Diaziriny-Bausteins zur weiteren Umsetzung zu einer photoaktivierbaren Variante (**69**) des marinen Naturstoffs Psammaphin A (**262**) durch Kooperationspartner sowie Untersuchung der zu erwartenden

---

[5] J. Brunner, H. Senn, F. M. Richards, *J. Biol. Chem.* **1980**, 255, 3313-3318.

Photoreaktivität von **69** anhand von Experimenten mit einer Vorstufe und DFT-Berechnungen.

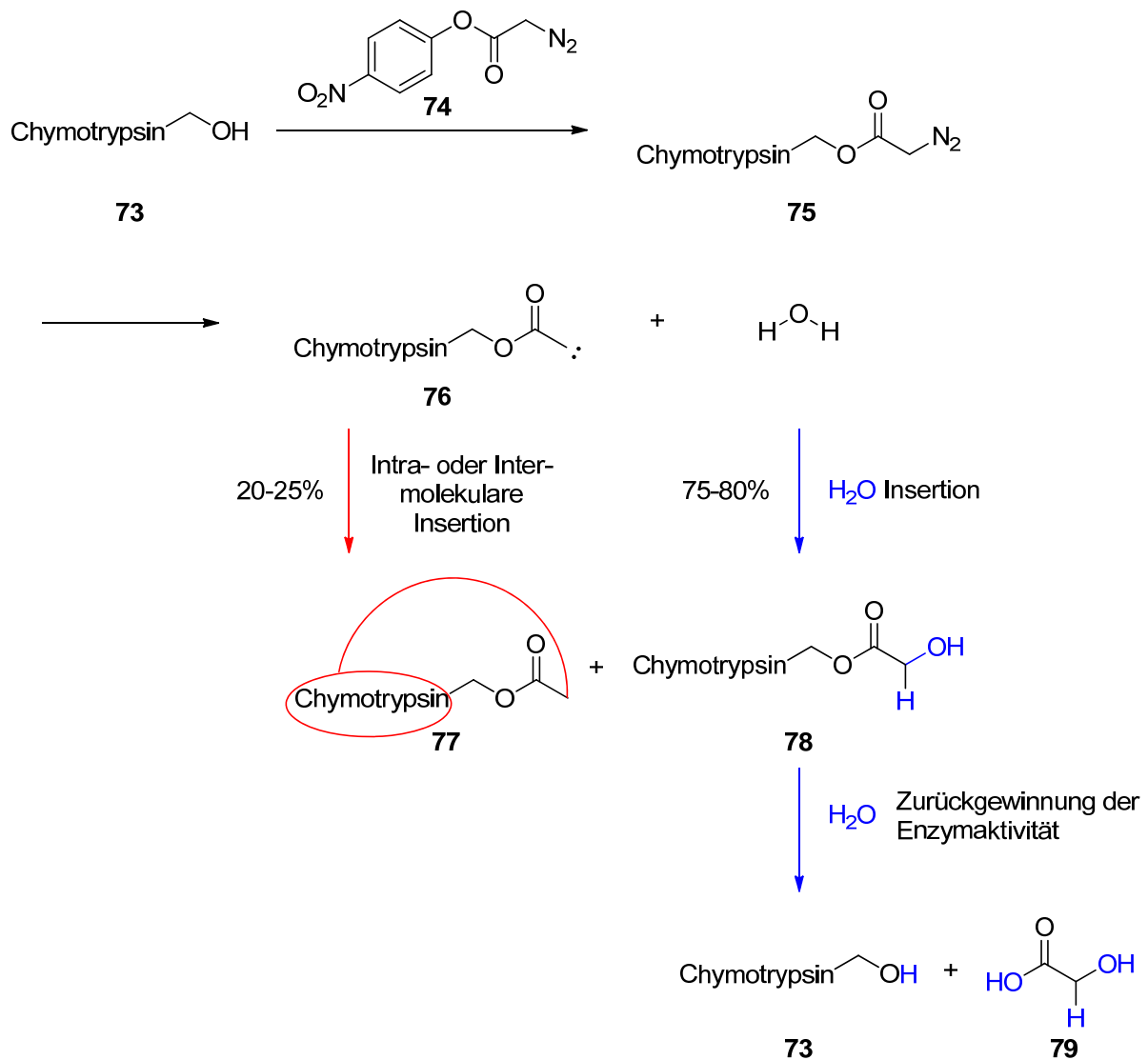
5. *Ab initio* Berechnung von  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen. Als Referenzen sollen ermittelte  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemische Verschiebungen aus den Punkten 1.-4. verwendet werden. Ziel ist die erleichterte Zuordnung von  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von Bestrahlungsreaktionen.

### 3 Stand der Forschung

#### 3.1 Photoaffinitätsmarkierung

Die „Photoaffinitätsmarkierung“ oder aus dem Englischen das „Photoaffinity labeling (PAL)“, findet ihren Ursprung im Jahr 1962, als Westheimer erstmalig ein Experiment vorstellte, in dem Chymotrypsin (**73**) mit Diazoessigsäure(*p*-nitro)phenylester (**74**) im aktiven Zentrum funktionalisiert wurde (s. Schema 9).<sup>[2]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass das erhaltene Photochymotrypsin (**75**) in der Lage war, bei Bestrahlung ( $\lambda > 315$  nm) Stickstoff abzuspalten. Das gebildete Carben **76** reagierte vorrangig mit Wasser als Nukleophil zum entsprechenden Glykolsäureester **78** (75-80%), der durch das wässrige Medium verseift wurde und wieder Chymotrypsin (**73**) zurück bildete. Ebenfalls wurde beobachtet, dass die verbliebenen 20-25% des Carbens **76** mit Chymotrypsin (**73**) selbst reagiert hatten und kovalent gebunden wurden. Dabei wurde angemerkt, dass die Wellenlänge des verwendeten Lichtes oberhalb der Absorption des Proteins lag.<sup>[2]</sup> Aus diesen grundlegenden Beobachtungen wurde gefolgert, dass mit dieser Technik eine neue Methode gefunden war, die es ermöglichte, ohne das Entstehen von Bestrahlungsschäden Moleküle in der Nähe des aktiven Zentrums eines Enzyms kovalent zu binden und so diese aktiven Stellen zu identifizieren.

Es entwickelten sich aus dieser Idee viele verschiedene Forschungsschwerpunkte, welchen allen gemein die Suche nach einer möglichst simplen und effizienten Variante des PAL ist. So wurden neben Westheimers Diazoacetat weitere photoaktivierbare Gruppen eingeführt, welche je nach Anwendungsgebiet mehr oder weniger gut geeignet sind. Ein kurzer Überblick über diese verschiedenen Gruppen ist im folgenden Kapitel (3.1.1) gegeben.



Schema 9: Erstes PAL-Experiment nach Westheimer.

Generell lässt sich das PAL-Experiment in drei Teile unterteilen (s. Abbildung 5). Während der Bestrahlung werden die miteinander wechselwirkenden Moleküle irreversibel miteinander verknüpft. Es folgt die Isolierung, es gibt je nach Art der zu untersuchenden Wechselwirkungen unterschiedliche Vorgehensweisen. Neben den von Westheimer ursprünglich vorgeschlagenen Untersuchungen der aktiven Zentren von Proteinen haben sich weitere Anwendungsgebiete für PAL-Experimente entwickelt. In Kapitel 3.1.2 werden hierzu verschiedene Anwendungsbereiche vorgestellt, wobei dem Schwerpunkt der Arbeit entsprechend nur diazirinbasierte Markierungsexperimente vorgestellt werden. Der dritte Teil umfasst analytische Experimente, besonders im Bereich der Massenspektrometrie. Die Durchführung und Auswertung von PAL-Experimenten wird im Detail in Kapitel 3.1.3 beschrieben.

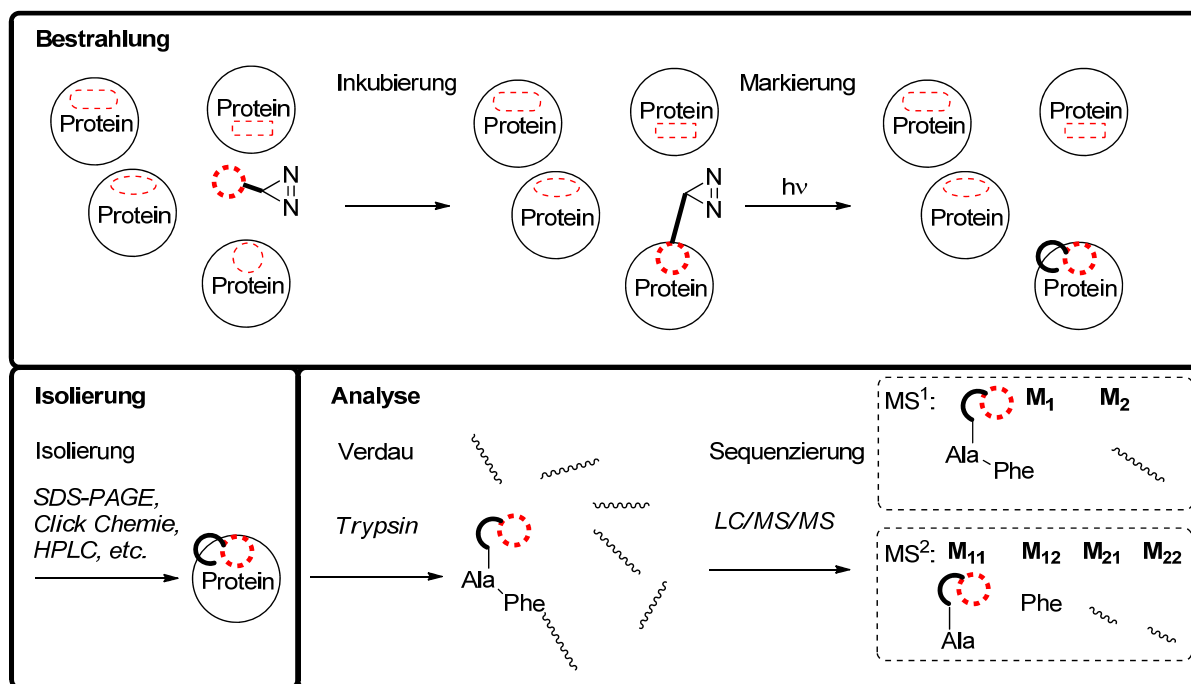


Abbildung 5: Die einzelnen Stufen eines PAL-Experiments am Beispiel der Identifizierung einer Proteinbindungstasche (roter Kreis) eines Liganden (roter Kreis, fett, M<sub>x</sub> sind die Massen der jeweiligen Fragmente).

### 3.1.1 Markierungsreagenzien

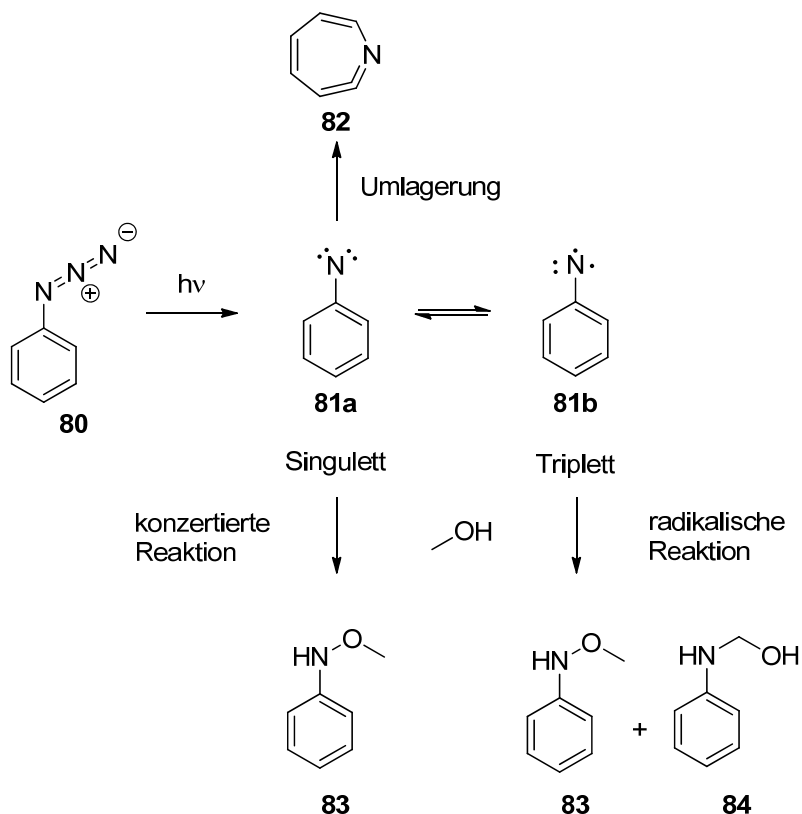
**Arylazide:** Bei einem Arylazid (**80**, hier Phenylazid, Schema 12) handelt es sich um eine stickstoffhaltige Verbindung, die durch Bestrahlung oder Hitze gasförmigen Stickstoff abspalten kann und dadurch als reaktives Intermediat das Nitren **81** bildet. Erstmals für PAL-Experimente wurden sie 1969 durch Knowles et al. verwendet,<sup>[6]</sup> wobei die Reaktivität der gebildeten Nitrene maßgeblich durch die Multiplizität des Grundzustands ( $2S+1$ ) beeinflusst wird. Die freien Valenzelektronen können sich entweder gepaart (Singulett) oder ungepaart (Triplett) in den p-Grenzorbitalen aufhalten. Triplettnitrene neigen, wie Triplettcarbene, zu radikalischen Reaktionen, welche schlecht kontrolliert oder vorhergesagt werden können (s. Schema 10). Bei Singulettnitrenen ist zu beachten, dass die formale Insertionsreaktion in eine X-H-Bindung in Konkurrenz mit verschiedenen Nebenreaktionen steht.<sup>[7]</sup> Singulettnitrene neigen bis auf wenige Ausnahmen wie Azidonukleotide<sup>[8]</sup> und fluoriierte Arylazide<sup>[9]</sup>

[6] G. W. J. Fleet, R. R. Porter, J. R. Knowles, *Nature* **1969**, 224, 511-512.

[7] E. Leyva, M. S. Platz, G. Persy, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3783-3790.

[8] P. Mayinger, M. Klingenberg, *Biochemistry* **1992**, 31, 10536-10543.

zu Umlagerungen zu den weniger reaktiven Dehydroazepinen (**82**) oder zum ISC (intersystem crossing).



Schema 10: Photoreaktivität von Phenylazid (**80**).

Der Nachteil fluorierter Arylazide liegt in deren Aktivierung unterhalb von 300 nm, welches bereits zu Schäden in biologischen Systemen führen kann.<sup>[10,11,12]</sup> Ein Vorteil ist, dass durch die Fluoratome auch komplexe Reaktionsgemische per  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt und interpretiert werden können. Unabhängig von möglichen Komplikationen handelt es sich bei Arylaziden um eine oft verwendete PAL-Markierungseinheit. Ein Beispiel hierfür ist das von Schobert et al. vorgestellte Bisazidanalogon **85** von Penicillenol C<sub>1</sub>.<sup>[13]</sup> Die Photoaktivierbarkeit dieses Moleküls wurde durch Bestrahlung in Methanol bestätigt. Es wurde die Bildung eines Methanoladduktes beobachtet. Außerdem konnte das Molekül durch Staudinger-Verknüpfung mit dem Azid in Benzylposition, welches bei Bestrahlung bei  $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$  (28 h) zu 21% intakt bleibt, zu einer fluoreszierenden Variante

[9] L.-H. Liu, M. Yan, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1434-1443.

[10] D. Creed, *Photochem. Photobiol.* **1984**, *39*, 537-562.

[11] D. Creed, *Photochem. Photobiol.* **1984**, *39*, 563-575.

[12] D. Creed, *Photochem. Photobiol.* **1984**, *39*, 577-583.

[13] K. Kempf, A. Raja, F. Sasse, R. Schobert, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2455-2461.

umgesetzt werden und mittels Fluoreszenzmikroskopie die Verteilung des Wirkstoffes in PTK2 Zellen verfolgt werden (s. Abbildung 6).

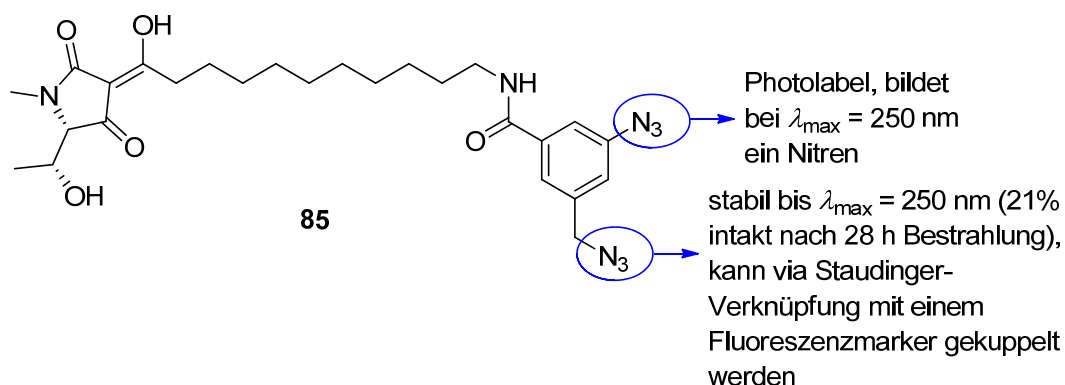
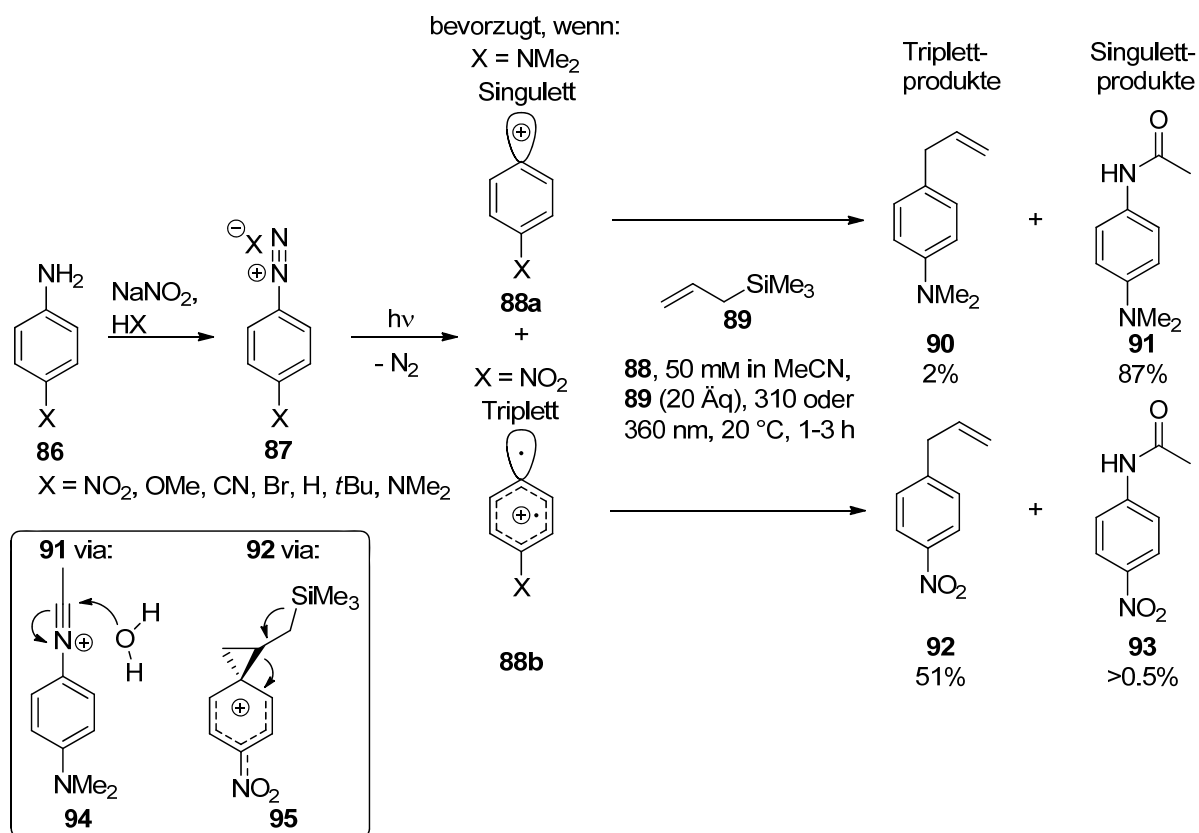


Abbildung 6: Das photoaktivierbare Analogon **85** von Penicillanol C<sub>1</sub>.

**Aryldiazoniumsalze:** Aryldiazoniumsalze (s. Schema 11) sind aus den entsprechenden Arylaminen einfach darstellbar.<sup>[14]</sup> Durch die Bestrahlung mit Licht wird zunächst Stickstoff abgespalten, wodurch die positive Ladung auf den aromatischen Ring übergeht.



Schema 11: Synthese und Bestrahlung von Aryldiazoniumsalzen.<sup>[15]</sup>

[14] H. H. Hodgson, *Chem. Rev.* **1947**, 40, 251-277.

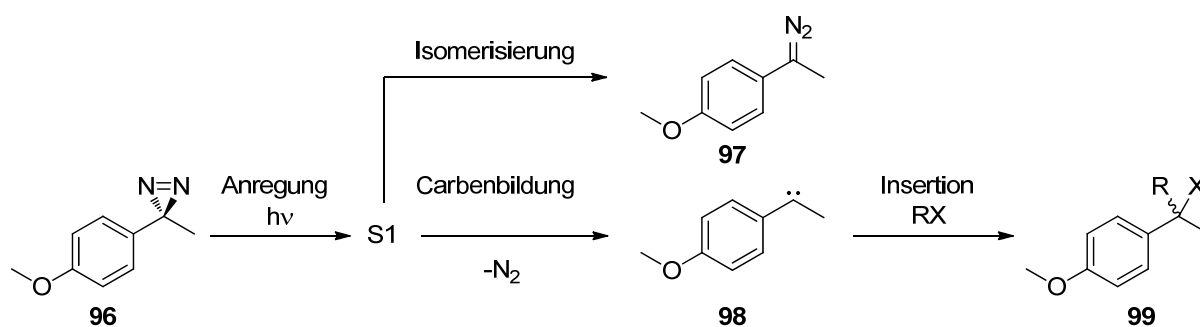
Handelt es sich um ein elektronenreiches aromatisches System, wird die positive Ladung des gebildeten Arylkations stabilisiert und bevorzugt ein Singulettkation gebildet (wie im Fall von **88a**). Im Fall von elektronenarmen Aromaten wird, wie für **88b**, bevorzugt die Bildung von Kationen mit einer Triplettmultiplizität beobachtet. Die Verbindungen **88a** und **88b** reagieren unterschiedlich. Das Singulettkation reagiert in einer Lösung aus Acetonitril und dem Allylsilan **89** bevorzugt auf ionischem Weg mit Acetonitril. In Gegenwart von Wasser wird aus dem Addukt **94** ein 2-Hydroxyimin gebildet, welches anschließend in das Amid **91**, als stabileres Tautomer, übergeht. Das Triplettkation **88b** cyclopropaniert radikalisch die Doppelbindung des Silans **89**.<sup>[15]</sup> Durch Abspaltung eines Silylkations wird das aromatische System zurückgewonnen und das entsprechende Allylbenzol **92** gebildet (s. Intermediat **95**). Für den Fall von +M-substituierten Aryldiazoniumsalzen erfolgt die Aktivierung, also die Abspaltung von Stickstoff, oberhalb von 300 nm, welches die Gefahr von Photoschäden vergleichsweise gering hält. Das größte Problem bei der Verwendung dieser Bausteine liegt in der unzureichenden Stabilität. Beispielweise liegt die Halbwertszeit +M-substituierter Bausteine (Bsp.: *p*-OMe), gelöst in neutralem Phosphatpuffer, zwischen Minuten und Stunden. Deshalb hat sich die Verwendung von Aryldiazoniumsalzen, bis auf wenige Beispiele, im Vergleich zu den anderen in diesem Kapitel vorgestellten Gruppen bis heute nicht durchsetzen können. Eine Ausnahme wird durch Goeldner et al. beschrieben, sie verwendeten verschiedene Aryldiazoniumsalze wie *p*-OMe-Benzoldiazonium-tetrafluoroborat als Inhibitoren der Acetylcholinesterase.<sup>[16]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass die Enzymaktivität nach der Bestrahlung irreversibel um 63% verringert wurde. Daraus wurde gefolgert, dass es zu einer Reaktion zwischen dem Enzym und der Photoeinheit gekommen war.

*Diazirine und Diazoverbindungen:* Es handelt sich bei einem Diazirin um einen einfach ungesättigten, dreigliedrigen Heterozyklus mit zwei Stickstoffatomen und einem sp<sup>3</sup>-hybridisiertem Kohlenstoffatom. In Schema 12 ist als Beispiel das 3-aryl-3-methylsubstituierte Diazirin **96** zu sehen.

[15] S. Milanese, M. Fagnoni, A. Albini, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 603-610.

[16] B. L. Kieffer, M. P. Goeldner, C. G. Hirth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 398-399.





Schema 12: Photochemische Reaktionen eines 3-Aryl-3-methyl-3H-diazirins (**96**).

In Kapitel 4 wird ausführlich auf diese Klasse von Verbindungen eingegangen. Diazirine können durch photochemische Anregung bei etwa 350 nm durch die Abspaltung von Stickstoff zu den entsprechenden Carbenen umgesetzt werden.<sup>[17]</sup> Diazoverbindungen werden zu verschiedenen Anteilen als Konkurrenzprodukte gebildet und sind erheblich unreaktiver als die korrespondierenden Carbene, was dazu führen kann, dass es neben einer Bindungsknüpfung am aktiven Zentrum des wechselwirkenden Moleküls noch zu unspezifischen Bindungsknüpfungen kommt, welche die Interpretation der Ergebnisse erschweren. Den populärsten Vertreter der Gruppe der Diazirine stellt das 3-Trifluormethyl-3-phenyl-3H-diazirin (**287**)<sup>[5]</sup> dar, das besonders gut für PAL-Experimente geeignet ist.

**Benzophenone:** Für Peptidmarkierungsexperimente ist der Einbau von Benzophenoneinheiten oft beschrieben.<sup>[18]</sup> Es ist z. B. das Phenylalaninderivat **100** zu nennen.<sup>[19]</sup> Die Reaktion des durch Bestrahlung gebildeten Triplett-diradikals **101** findet im ersten Schritt in  $\alpha$ -Position der Aminosäure **102** in Form einer H'-Radikalabstraktion statt.<sup>[20]</sup> Durch die anschließende Kombination des Benzylradikals **103** mit dem  $\alpha$ -Aminosäureradikal **104** wird die kovalente Bindung geknüpft. Ein

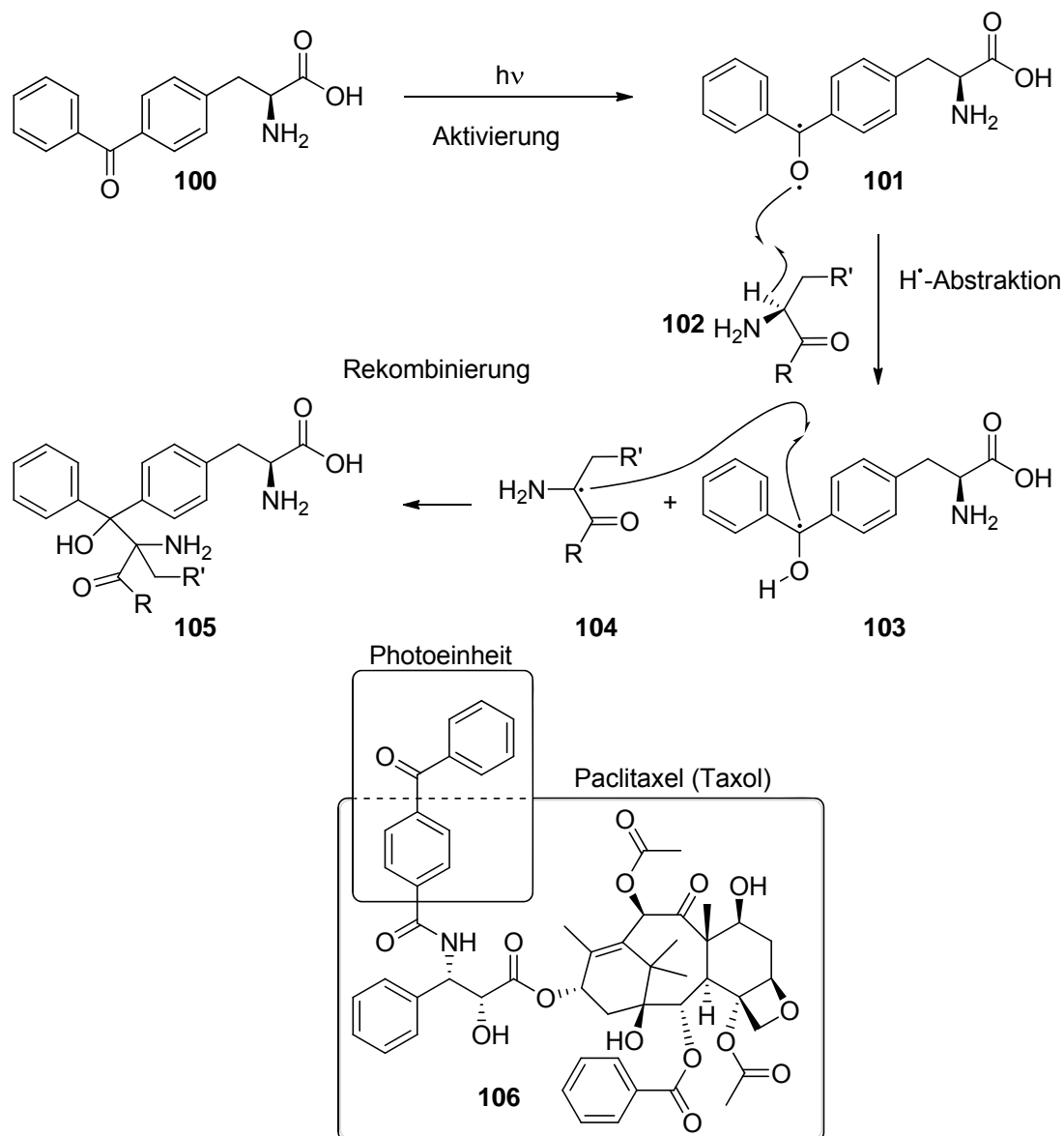
[17] Y. Zhang, G. Burdzinski, J. Kubicki, S. Vyas, C. M. Hadad, M. Sliwa, O. Poizat, G. Buntix, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13784-13790.

[18] Y. T.-Gan, S. Naveh, S. Klein, O. Moshel, A. Levitzki, C. Gilom, *Anal. Biochem.* **2012**, *421*, 750-754.

[19] J. C. Kauer, S. E.-Viitanen, H. R. Wolfe, W. F. DeGrado, *J. Biol. Chem.* **1986**, *261*, 10695-10700.

[20] G. Dormán, G. D. Prestwich, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5661-5673.

populäres Beispiel ist die Bestrahlung des Benzophenon-Taxolderivates **106**, mit welchem  $\beta$ -Tubulin als Wirkungsort identifiziert werden konnte.<sup>[21]</sup>



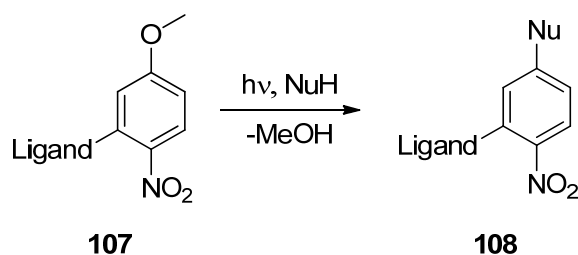
Schema 13: Radikalische Photoreaktion von L-Benzophenylalanin (**100**) mit einer Aminosäure (**102**).

**Nitrobenzole:** Diese Klasse von Verbindungen kann durch Bestrahlung in einen kurzlebigen Triplettzustand ( $10^{-7}$ - $10^{-9}$  s)<sup>[22]</sup> angeregt werden, der nukleophile Photosubstitutions-Reaktionen ( $S_NAr^*$ ) eingeht.<sup>[23,24]</sup>

[21] C. S. Swindell, J. M. Heering, N. E. Krauss, S. B. Horwitz, S. Rao, I. Ringel, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 1446-1449.

[22] P. C. Jelenc, C. R. Cantor, S. R. Simon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, 75, 3564-3568.

[23] J. Cerevelló, M. Figuerd, J. Marquette, M. M.-Mañas, J. Bertrán, J. M. Lluch, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4147-4150.



Schema 14: Photosubstitution an Nitrophenylethern (**107**).

Auch für diese Gruppe sind einige Anwendungen bekannt. Als Beispiel seien Markierungsexperimente mit einer Nitrophenylethereinheit an Hämoglobin genannt.<sup>[22]</sup>

### 3.1.2 Markierungsexperimente mit Diazirinen

Die folgenden Beispiele zeigen nur einen Ausschnitt der bekannten Untersuchungen.

**Aminosäuren:** Der naheliegende Weg, ein Peptid oder ein Protein photochemisch aktivierbar zu machen, besteht im Einbau einer photoaktivierbaren Aminosäure, die der zu ersetzenden Aminosäure in sterischem Anspruch und Polarität möglichst ähnlich sein sollte, um die Veränderung der biologischen Aktivität gering zu halten.

Drei aliphatische Aminosäuren wurden von Thiele et al. 2005 vorgestellt. Als racemische Gemische wurden Photo-Ile (**109**, hier wurde nur das Diastereomeren-gemisch dargestellt), Photo-Leu (**110**) und Photo-Met (**111**) synthetisiert. Enzymatische Enantiomerentrennung lieferte L-Photo-Leu (L-**110**), D- und L-Photo-Met (D- und L-**111**). Die Aminosäuren wurden verwendet, um Protein-Protein-Wechselwirkungen in lebenden Zellen zu untersuchen. Es wurde so eine zuvor unbekannte Wechselwirkung zwischen dem progesteronbindenden Membranprotein PGRMC1 und dem Protein Insig-1, einem Schlüsselregulatorprotein der Cholesterol-Homeostase, gefunden.<sup>[25]</sup> Einen anderen Ansatz verfolgten Dimroth et al., sie identifizierten Phosphorlipide innerhalb des inneren Hohlraums des C-Rings der ATP-Synthase von *E. coli* Bakterien. Dazu wurden 3-Trifluormethyl-3-phenyl-3H-diazirine über Spacereinheiten wie Methylen- oder Propansäuremethyl-

[24] J. Cornelisse, E. Havinga, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 353-388.

[25] M. Suchanek, A. Radzikowska, C. Thiele, *Nat. Methods* **2005**, 2, 261-268.

estereinheiten an den Thiolrest von Cystein gebunden. Für den Einbau des Cysteinderivats wurde, durch gezielte Mutagenese, die *E. coli* DNA so verändert, dass ein Einbau an den gewünschten Stellen stattfand.<sup>[26]</sup> Delters et al. verfolgten einen ähnlichen Ansatz, indem sie das Lysinderivat L-113 darstellten und durch die Expression mutierter Gene photoaktivierbare Proteine herstellten. Beispielsweise beschrieben sie den Einbau von Photolysin (L-113) in Position 52 in das Enzym Glutathion-S-Transferase.<sup>[27]</sup> Da dieses Lysin an der Grenzfläche zweier Glutathion-S-Transferasen liegt, welche als Dimere vorkommen,<sup>[28]</sup> konnte nach Bestrahlung ( $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ) und folgende Western-Blot-Analyse die Bildung eines kovalent verbundenen Dimers beobachtet werden.

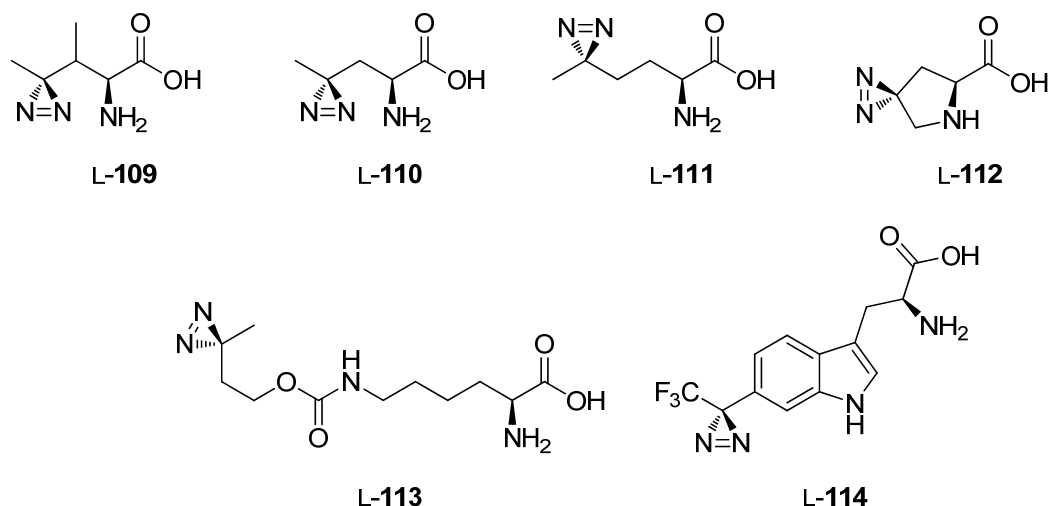


Abbildung 7: Aminosäuren, die für PAL-Experimente als Diazirine derivatisiert wurden.

Hatanaka et al. stellten die photoaktivierbare L-Alaninvariante **115** vor. Dabei wurde an die Methylgruppe über eine Sulfonamidbrücke das 3-Trifluormethyl-3-phenyl-3*H*-diazirin (**26**) angehängt. Das Sulfonamid **115** kann durch *N*-Alkylierung weiter funktionalisiert werden. Desweiteren konnte über einen hydrophoben Linker eine Biotineinheit eingebaut werden, welche zur Identifizierung der markierten Verbindungen dienen kann (s. Abbildung 8).<sup>[29]</sup>

[26] B. Oberfeld, J. Brunner, P. Dimroth, *Biochemistry* **2006**, 45, 1841-1851.

[27] C. Chou, R. Uprety, L. Davis, J. W. Chin, A. Deiters, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 480-483.

[28] X. Ji, P. Zhang, R. N. Armstrong, G. L. Gilliland, *Biochemistry* **1992**, 31, 10169-10184.

[29] N. B. Bongo, T. Tomohiro, Y. Hatanaka, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 80-82.

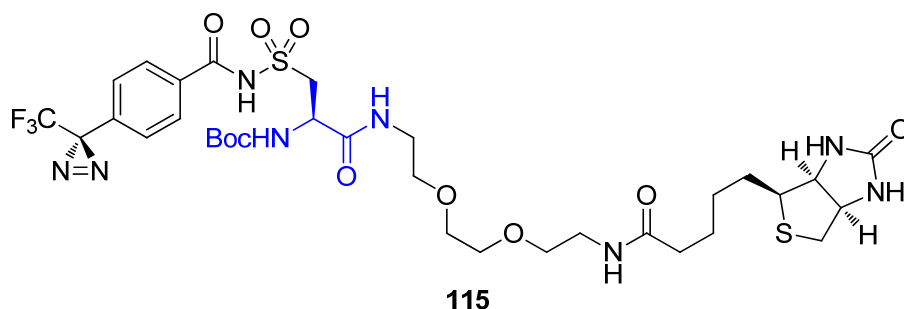


Abbildung 8: Die L-Alaninvariante **115** nach Hatanaka et al. mit Biotineinheit.

Das von Van der Meijden und Robinson beschriebene L-Photoprolin (L-**112**) wurde zur Untersuchung des Wirkmechanismus peptidomimetischer Antikörper, welche gegen das Bakterium *Pseudomonas aeruginosa* (ein häufig in Krankenhäusern auftretender Erreger) wirken, eingesetzt. Durch den Einbau dieser Verbindung in das Peptid wurde keine Einschränkung der biologischen Aktivität beobachtet.<sup>[30]</sup>

Die Synthese von L-Phototryptophan (L-**114**) wurde von Lindel et al. zeitgleich mit der Gruppe um Hashimoto vorgestellt.<sup>[31,32]</sup> Die Temperaturstabilität dieser Verbindung, die per DSC bestimmt wurde und eine merkliche Zersetzung bei Temperaturen erst um 100 °C aufweist, eröffnet ein breites Feld durchführbarer Reaktionen im Bereich der chemischen Biologie. Als Anwendungsbeispiel wurde ein photoaktivierbares Analogon von Hemiasterlin dargestellt.<sup>[31]</sup>

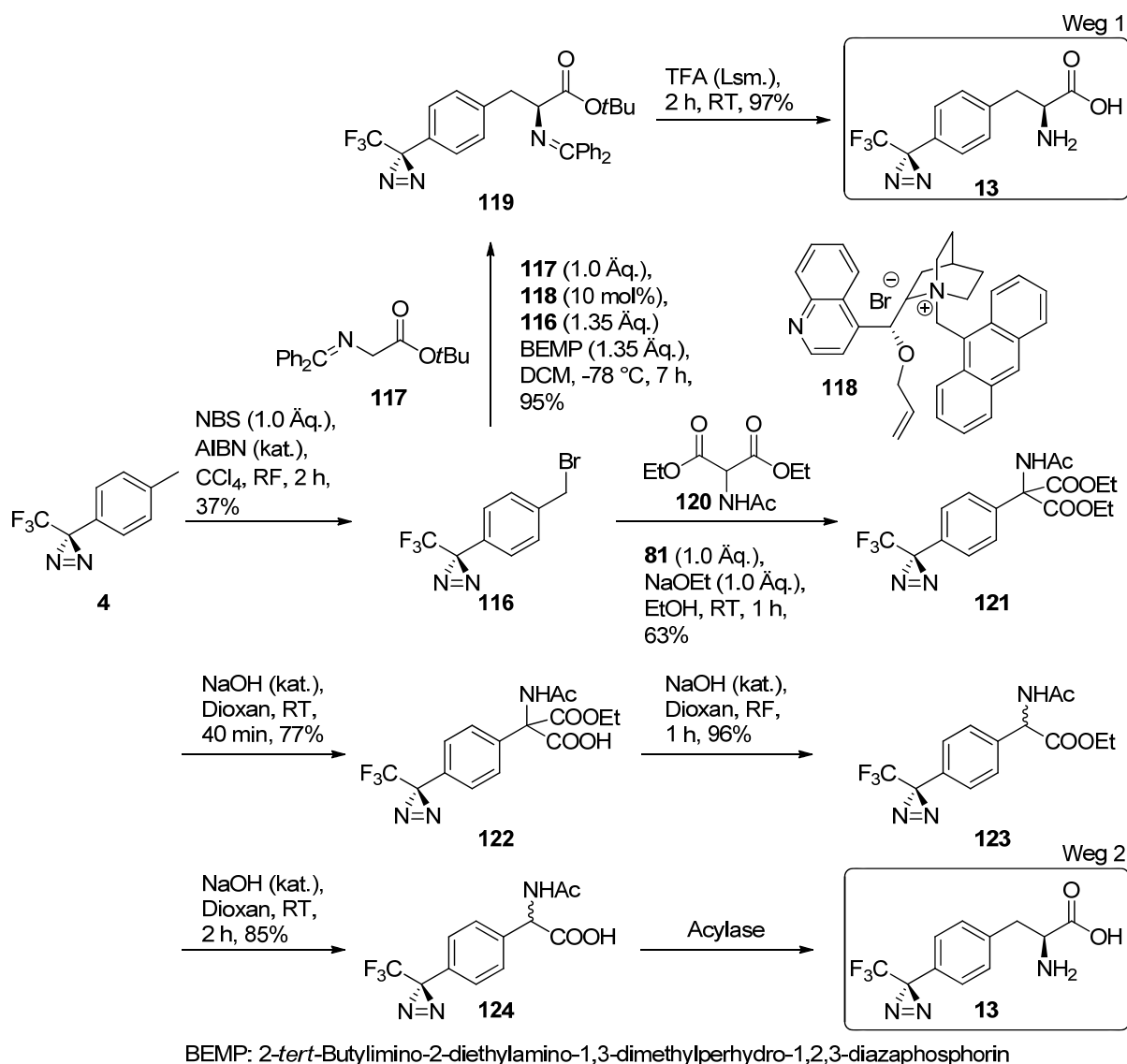
Die Photoamino-säure, mit welcher in der Vergangenheit die meisten Untersuchungen unternommen wurden, leitet sich von Phenylalanin ab. Die erstmalig von Nassal vorgestellte Synthese von L-Photophenylalanin (**13**, PhotoPhe I) beginnt mit 3-Trifluormethyl-3-(4-methylphenyl)-3*H*-diazirin (**4**), welches zunächst an der Methylgruppe bromiert und mit Diethylacetamidomalonat (**120**) umgesetzt wird. Verseifung, gefolgt von einer Decarboxylierung und erneuter Verseifung liefern *rac*-*N*-Acetylphotophenylalanin (**124**). Das L-Enantiomer kann durch Acylase deacetyliert und die freie Aminosäure **13** erhalten werden.<sup>[33]</sup> Das D-Enantiomer von **124** kann durch einen Überschuss an Essigsäureanhydrid in wässriger NaOH racemisiert werden und erneut mit Acylase umgesetzt werden. L-Photophenylalanin **13** wurde anschließend mit Asparaginsäure gekuppelt und so die photoaktivierbare Variante **125** von Aspartam erhalten.

[30] B. Van der Meijden, J. A. Robinson, *ARKIOC* **2011**, 6, 130-136.

[31] T. Wartmann, T. Lindel, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1649-1652.

[32] Y. Murai, K. Masuda, Y. Sakihama, Y. Hashidoko, Y. Hatanaka, M. Hashimoto, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 8581-8587.

[33] M. Nassal, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7540-7545.



Schema 15: Die bekannten Synthesen von L-Photophenylalanin (**13**, 2006 nach Hatanaka = Weg 1, 1984 nach Nassal = Weg 2).

Das photoaktiverbare Aspartamanalogon **125** wies eine geringere Süße als Apartam auf und demonstrierte die Stabilität von Diazirin **13** unter Peptidkupplungsbedingungen.<sup>[34]</sup> Eine stereoselektive Synthese von L-Photophenylalanin (**13**) stellten im Jahr 2006 Hatanaka et al. vor, die das Bromid **116** mit *tert*-Butylglycinat-benzophenonimin (**117**) in Anwesenheit des chiralen Katalysators **118** umsetzten. Anschließend konnte durch die Zugabe von TFA das Amin aus dem Imin und die freie Säure aus dem Ester erhalten werden.<sup>[35]</sup> Hatanaka et al. beschrieben weiter den Einbau von PhotoPhe I (**13**) in ein calmodulinbindendes Peptid (H-KL-**13**-

[34] M. M. Joulié, K. M. Lassen, *ARKIVOC* **2010**, 8, 189-250.

[35] H. Nakashima, M. Hashimoto, Y. Sadakane, T. Tomohiro, Y. Hatanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15092-15093.

KKLLKLLKKLLKLG-OH), wie auch für L-Benzophenylalanin (**100**) beschrieben,<sup>[19]</sup> mittels Festphasensynthese. Einen Schritt weiter ging ein Jahr später die Arbeitsgruppe von Peter G. Schultz, die den Einbau von PhotoPhe I (**13**) in Proteine durch eine *E. coli*-Mutante beschrieb. Die Verwendung lebender Zellen zum Einbau von PhotoPhe I (**13**) in Proteine eröffnete im Vergleich zur Festphasensynthese ein größeres Feld von Anwendungsbereichen, da die Festphasensynthese bezüglich der Länge der Aminosäureketten im Vergleich zur bakteriellen Synthese stark eingeschränkt ist und biologisch aktive Strukturen zum Teil nur so darstellbar sind.<sup>[36]</sup>

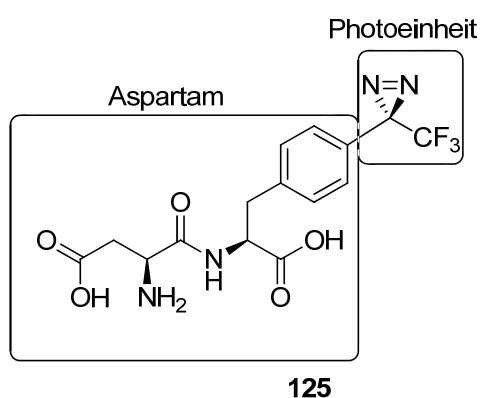


Abbildung 9: Photoaspartam (**125**) aus L-Photophenylalanin I (**13**) und L-Asparaginsäure.

Die Synthese von Photo-Homophenylalanin wurde von Hashimoto et al. beschrieben. Diese Synthese besitzt als Schlüsselschritt eine Friedel-Crafts-Acylierung, die in Trifluormethansulfonsäure 3-(3-Methoxyphenyl)-3-(trifluormethyl)-3*H*-diazirin und *N*-TFA-Asp(Cl)OMe verknüpft. Es wurden so nur *o*- und *p*-Methoxy-substituierte Derivate von Homophenylalanin erhalten.<sup>[37]</sup>

**Nukleotide und Nukleoside:** Die Gruppe um Chuan He beschreibt die Synthese von mit aliphatischen Diazirinen modifizierten Nukleotiden, welche eingesetzt wurden, um Protein-DNA-Wechselwirkungen zu untersuchen. Es wurden verschiedene photoaktivierbare DNA-Sequenzen synthetisiert und anschließend in Gegenwart verschiedener Proteine bestrahlt. Beispielsweise wurden verschiedene photoaktivierbare DNA-Sequenzen in Gegenwart einer *E. coli* DNA-Methyltransferase bestrahlt. Diese Transferase methyliert Adenin in 6-Position beim

[36] E. M. Tippmann, W. Liu, D. Summerer, A. V. Mack, P. G. Schultz, *ChemBioChem* **2007**, 8, 2210-2214.

[37] R. Murashige, Y. Murai, Y. Hatanaka, M. Hashimoto, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2009**, 73, 1377-1380.

Auftreten von GATC-Sequenzen. Die Analyse durch SDS-PAGE zeigte für die meisten der Experimente eine hohe Verknüpfungseffizienz, basierend auf der Intensität konkurrierender Banden und eröffnet so die Möglichkeit detaillierter Untersuchungen dieser DNA-Protein-Interaktionen.<sup>[38]</sup>

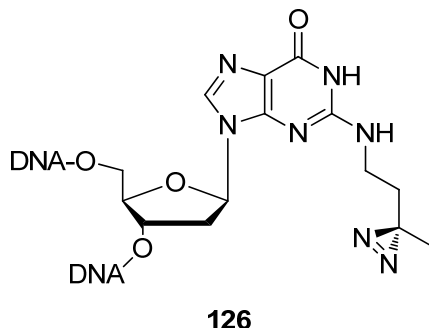


Abbildung 10: In DNA integrierbare photoaktivierbare Variante **126** von Desoxyguanosin.

*Fette:* Die Identifizierung eines multifunktionalen, peroxisomalen  $\beta$ -Oxidations-enzym (MFE2) aus der Rattenleber, welches Doppelbindungen in Fettsäuren einführt, wurde von Imanaka et al. beschrieben. Zur Identifizierung der aktiven Region des Enzyms wurde der bifunktionale PAL-Linker **127** entwickelt, der neben der Photoeinheit noch eine Biotineinheit zur späteren Identifizierung aufwies (s. Abbildung 11). Die markierten Proteine wurden im Anschluss an die Isolierung und tryptischen Verdau per MALDI-TOF analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass die aktive Region dieses Enzyms, zur  $\beta$ -Oxidation von Fettsäuren, um den Bereich der Aminosäuren Trp 249 und Arg 251 lokalisiert ist.

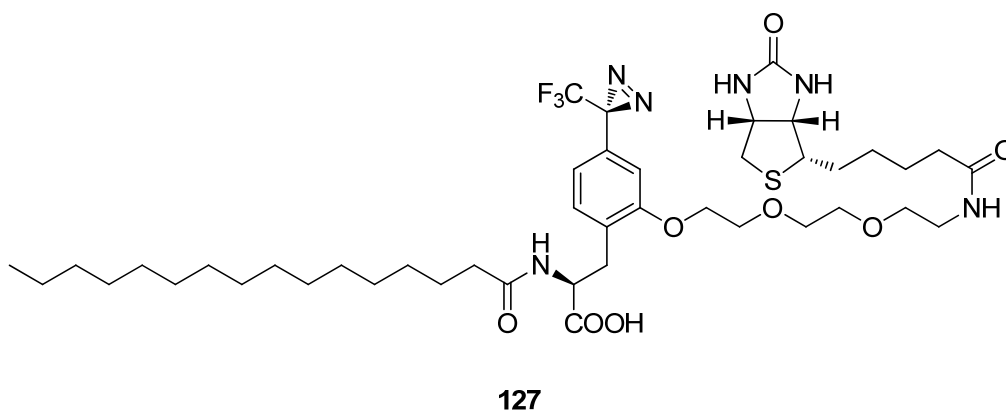


Abbildung 11: Hexadecansäurederivat **127** mit PAL- und Biotineinheit.

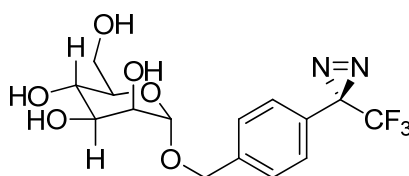
Interessant ist dieses Beispiel, weil es sich um ein Derivat des zuvor beschriebenen Photophenylalanins I (**13**) handelt. Die Synthese des Fettsäuremimetikums **127**

[38] U. K. Shigdel, J. Zhang, C. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 90-93.



gelang durch die Veresterung eines mit einer Spacereinheit und einer Biotingruppe ausgestatteten PhotoPhe I (**13**). Zur Synthese wurde hier die modernere Variante von Hatanaka et al. verwendet.<sup>[39]</sup>

**Zucker:** Eine der wenigen Untersuchungen, die vor der Untersuchung makromolekularer Wechselwirkungen versucht, die für die Fragestellung bestgeeignetste Photoeinheit zu evaluieren, ist in einem Artikel von Wiegand und Lindhorst beschrieben. Ziel war es, photoaktivierbare  $\alpha$ -Mannoside und Mannosylpeptide zu synthetisieren, die später zur Untersuchung des mannosespezifischen Lektins FimH genutzt werden sollten.<sup>[40]</sup> Da es sich bei Lektinen um Proteine handelt, wurde die Verwendbarkeit der dargestellten Bausteine für derartige Experimente durch das Bestrahlen in Gegenwart einzelner Aminosäuren untersucht. Es wurde dementsprechend eine Auswahl mannosehaltiger Bausteine, die entweder ein Azid, ein Diazirin oder ein Benzophenon enthielten, synthetisiert. Alle Bausteine wurden unter analogen Bedingungen untersucht, und es wurde gezeigt, dass sich die Diazirinderivate am besten zur Untersuchung des Lektins eignen sollten. Begründet wird die Aussage mit der kurzen Bestrahlungsdauer, der Aktivierbarkeit oberhalb von 320 nm und der Vorliebe der gebildeten Carbene mit polaren Gruppen zu reagieren.



**128**

Abbildung 12:  $\alpha$ -D-Mannose, substituiert mit einer Diazirineinheit (**128**).

Letzteres wurde in genannter Arbeit nicht bewiesen. Da nur MS-Experimente ausgeführt wurden, können keine Aussagen über die Regioselektivität der durchgeführten Reaktionen gemacht werden. Dieses Beispiel zeigt exemplarisch, wie wenig über die eigentlichen chemischen Abläufe während eines PAL-Experiments bekannt ist. Dieses liegt wiederum daran, dass die Methoden, mit denen PAL-Experimente analysiert werden, den Bindungsort bevorzugt per MS<sup>x</sup> charakterisieren

[39] Y. Kashiwayama, T. Tomohiro, K. Narita, M. Suzumura, T. Glumoff, J. K. Hiltunen, P. P. Van Veldhoven, Y. Hatanaka, T. Imanaka, *J. Biol. Chem.* **2010**, 285, 26315-26325.

[40] T. K. Lindhorst, M. Märten, A. Fuchs, S. D. Knight, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 810-822.

und als Folge der in der Biologie verwendeten, vergleichsweise geringen Mengen, kaum genauere Untersuchungen z. B. per NMR möglich sind.

### 3.1.3 Durchführung und Auswertung von Photoaffinitätsmarkierungsexperimenten mit Diazirinen

In diesem Kapitel sollen nun das eigentliche PAL-Experiment und dessen Auswertung etwas genauer dargestellt werden. Das Kapitel 3.1.3 bildet folglich den Hintergrund, vor dem der eigentliche Prozess des Markierens, also die Ausbildung der neuen kovalenten Bindung, verstanden werden muss. Ohne einen Überblick über die globalen Bedingungen, die bei einem PAL-Experiment herrschen, können keine Überlegungen zu selektiv markierenden Diazirinen gemacht werden.

Es existieren nur sehr wenige Artikel die sich mit den optimalen Bedingungen von PAL-Experimenten beschäftigen,<sup>[41]</sup> auch wird die Photoaktivierbarkeit neuer Bausteine oft nur an Reaktionen mit Lösungsmitteln demonstriert. So scheint es wenig verwunderlich, dass unter den komplexen Bedingungen, die während eines PAL-Experiments herrschen, bestimmte Markierungsreagenzien besser geeignet sind als andere. Die geringe Effizienz einiger PAL-Reagenzien wird beispielsweise in einem Übersichtsartikel von Blencowe und Hayes beschrieben.<sup>[42]</sup>

Handelt es sich um PAL-Experimente, in denen nur die miteinander wechselwirkenden Moleküle vorliegen, empfiehlt sich eine Trennung per HPLC oder SDS-PAGE<sup>[43]</sup>. Handelt es sich um Gemische, wie im Fall von *in vivo* Experimenten, aus denen z. B. das bindende Protein identifiziert werden soll und zusätzlich noch andere Zellbestandteile entfernt werden müssen, wird die Isolierung deutlich schwieriger. Aus diesem Grund werden PAL-Reagenzien meist zusätzlich mit Einheiten ausgestattet, die es erlauben, auf verschiedenen Wegen markierte von unmarkierten Verbindungen zu trennen. Das bekannteste Beispiel für eine solche Einheit ist der Biotinylrest (s. Abbildung 13). Biotin ist in der Lage, mit Avidin, welches an eine stationäre Phase gebunden werden kann, sehr stabile Komplexe auszubilden, deren Bindungskonstante bei  $10^{15} \text{ Lmol}^{-1}$  liegt.<sup>[44]</sup>

[41] M. Hashimoto, Y. Hatanaka, *Anal. Biochem.* **2006**, 348, 154-156.

[42] A. Blencowe, H. Hayes, *Soft Matter* **2005**, 1, 178-205.

[43] A. L. Shapiro, E. Viñuela, J. V. Maizel, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1967**, 28, 815-820.

[44] E. P. Diamandis, T. K. Christopoulos, *Clin. Chem.* **1991**, 37, 625-636.

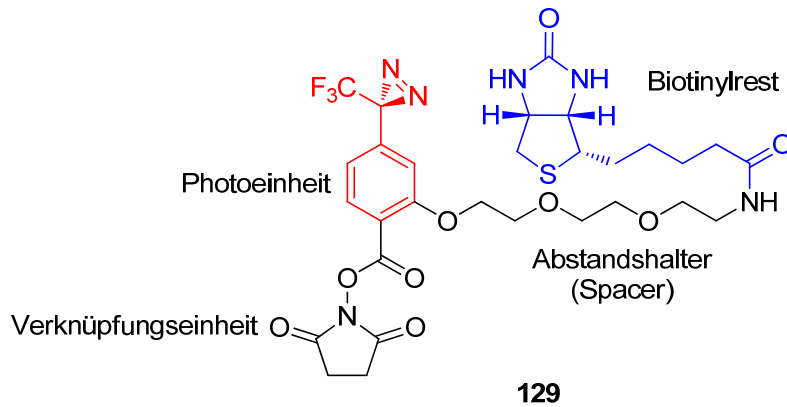
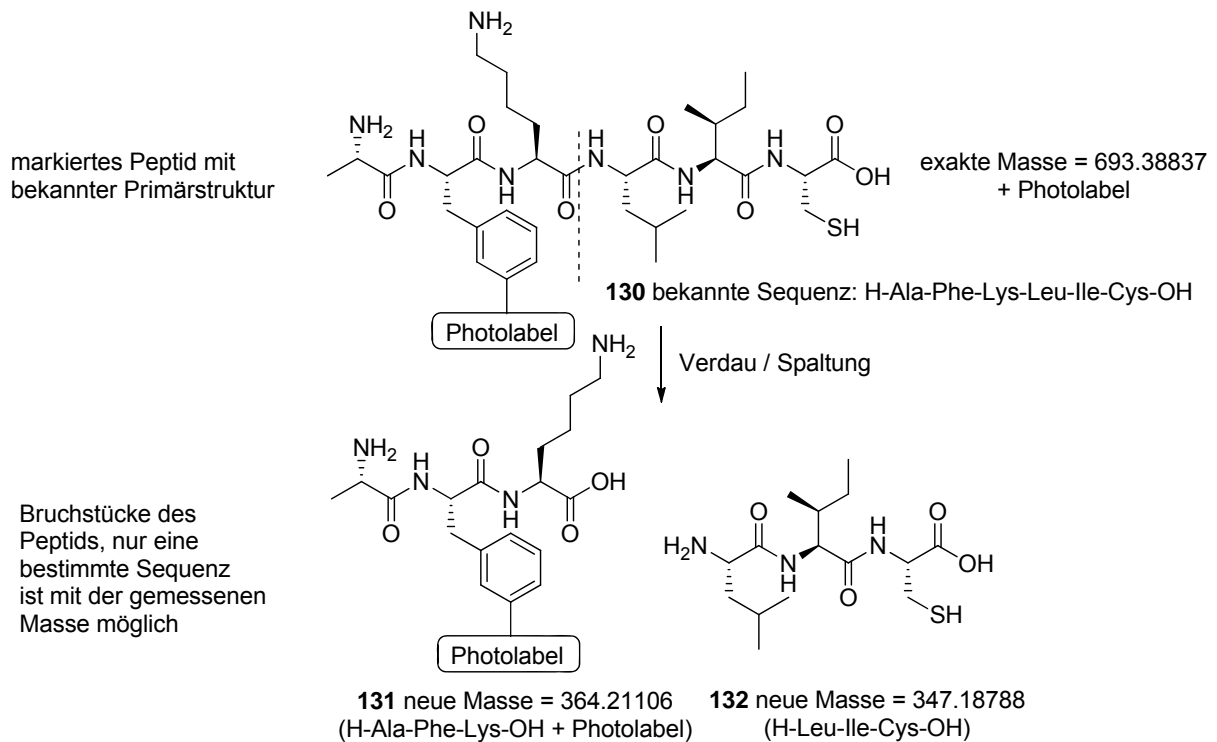


Abbildung 13: Dieser polyfunktionale PAL-Baustein **129** zur Synthese wurde erstmals von Hatanaka et al. vorgestellt.<sup>[45]</sup>

So können markierte Verbindungen selektiv aus den Proben isoliert werden. Die Abspaltung von Biotin gelingt in diesen Fällen nur unter harschen Bedingungen. Entweder wird eine 6 M Guanidiumhydrochloridlösung verwendet (pH = 1.5) oder es wird in einer SDS-Pufferlösung gekocht. Zur Abspaltung von Biomolekülen eignet sich die zweite Variante besser, weil durch die Erste in der Regel Schäden entstehen, die eine Auswertung erschweren. In einigen Fällen ist es auch gar nicht notwendig, den Biotin-Avidin-Komplex zu lösen, da der Biotinylrest durch eine chemische Reaktion vom kovalent gebundenen Liganden abgespalten werden kann. Anschließend werden die Biopolymere in der Regel zu kleineren Fragmenten, z. B. tryptisch bei Proteinen, hydrolysiert. Durch hochaufgelöste Massenspektrometrie kann anschließend ermittelt werden, an welches der Fragmente der Ligand gebunden ist. Das ist möglich, weil z. B. Trypsin hauptsächlich auf C-terminaler Seite von Lysin und Arginin spaltet. Wird die Masse genau genug bestimmt, kommen nur noch bestimmte Aminosäuresequenzen für die erhaltenen Peptidfragmente in Frage, welches bereits ausreichend zur Lokalisierung der aktiven Region sein kann (s. Schema 16). Zusätzlich können die einzelnen Peptidfragmente mit modernen Massenspektrometern mehrfach fragmentiert werden, wodurch wiederum für die einzelnen Fragmente nur bestimmte Kombinationen von Monomeren möglich sind.<sup>[46]</sup> So kann es gelingen, durch die erhaltenen Massenspektren, die Aminosäuresequenz, an die die Photoeinheit gebunden hatte, bestenfalls sogar bis auf eine Monomereinheit genau zu bestimmen.

[45] Y. Hatanaka, M. Hashimoto, Y. Kanaoku, *Bioorg. Med. Chem.* **1994**, 2, 1367-1373.

[46] J. Das, G. H. Addon, W. S. Sandberg, S. S. Hussain, T. Stehle, K. W. Miller, *J. Biol. Chem.* **2004**, 279, 37964-37972.



Schema 16: Zuordnung gespaltener Peptidbruchstücke mittels Massenspektrometrie.

Es gibt noch weitere Verfahren, die es erlauben, die markierten Bausteine zu isolieren und zu charakterisieren. Hier sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.<sup>[47]</sup> Überraschenderweise wird der Entwicklung neuartiger Diazirine mit möglicherweise veränderten Markierungseigenschaften kaum Aufmerksamkeit gewidmet. Hierzu ist es notwendig, sich detailliert mit der Chemie der 3*H*-Diazirine zu beschäftigen.

[47] D. Robinette, N. Neamati, K. B. Tomer, C. H. Borchers, *Expert Rev. Proteomics* **2006**, 3, 399-408.

## 4 Chemie der 3*H*-Diazirine

Die Bezeichnung 3*H*-Diazirin folgt der Hantzsch-Widmann-Nomenklatur, wobei 3*H* die Stelle markiert, an welcher das gesättigte Atom, in diesem Fall das Kohlenstoffatom, zu finden ist.<sup>[48,49]</sup> Es sei zunächst auf die physikalischen Eigenschaften sowie die bekannten Syntheserouten zu diesen Verbindungen eingegangen. Anschließend wird die Chemie der Carbene, welche aus Diazirinen und Diazoverbindungen gebildet werden, vorgestellt.

### 4.1 Eigenschaften und Synthese

Die ersten Diazirine wurden von Paulsen bzw. Schmitz und Ohme zeitgleich vorgestellt.<sup>[3,4]</sup> Es handelte sich um kurzkettige Alkyl- sowie Cycloalkyldiazirine, die durch die Oxidation der entsprechenden Diaziridine erhalten wurden. Charakteristisch für Diazirine ist die N=N-Streckschwingung, welche im IR-Spektrum (1560-1585 cm<sup>-1</sup>)<sup>[50]</sup> beobachtet werden kann. Auch im UV-Bereich kann eine Anregung (350-400 nm) erfolgen, die bei längerer Bestrahlung zur Zersetzung führt.<sup>[50]</sup> In der Erstveröffentlichung von Paulsen wurde zusätzlich auf die ebenfalls mögliche detonative Zersetzung von Diazirinen durch Schlageinwirkung hingewiesen. Andererseits ist die wiederum relativ hohe Stabilität dieser Verbindungen, gegenüber den analogen, noch schwieriger zu handhabbaren Diazoverbindungen schon früh bekannt gewesen<sup>[51]</sup> und ist ein Grund dafür, dass Diazirine, als Vorstufen für die Untersuchung von Carbenreaktionen einen hohen Stellenwert einnehmen. In Abbildung 14 ist die Kristallstruktur des Diazirins **133** mit charakteristischen Bindungslängen und Winkeln gezeigt.<sup>[52]</sup>

---

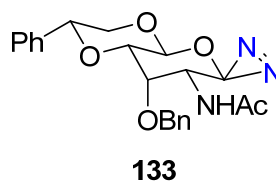
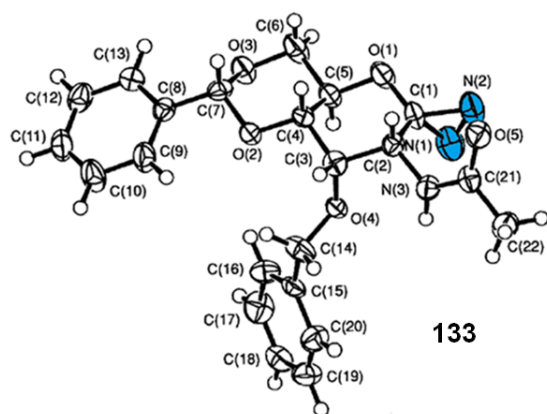
[48] O. Widman, *J. Prakt. Chem.* **1888**, 38,185-201.

[49] A. Hantzsch, J. H. Weber, *Chem. Ber.* **1887**, 20, 3118-3132.

[50] M. T. H. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, 11, 127-140.

[51] H. M. Frey, *Pure Appl. Chem.* **1964**, 9, 527-537.

[52] A. Linden, A. Vasella, C. Witzig, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1572-1577.

**Bindungslänge:**

N=N = 126 pm

C-N = 147 pm

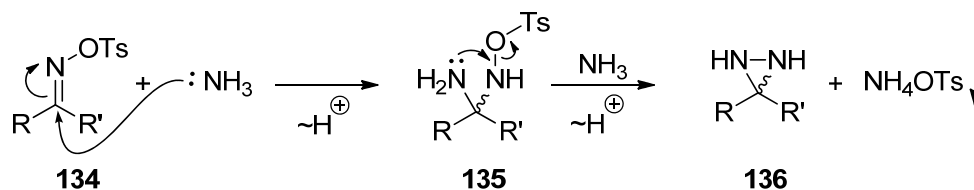
**Winkel:**

N-C-N = 50.8°

O-C(N<sub>2</sub>)-C = 116.0°

Abbildung 14: Eine der seltenen gemessenen Kristallstrukturen, hier die des Diazirins **133**, sowie Geometrie-Parameter des Dreirings.

Die Synthese dieser Bausteine ist bis heute auf wenige Routen begrenzt. Ausgangspunkt ist ausnahmslos das entsprechende Keton, welches zu einem Diaziridin umgesetzt werden muss. Dies gelang Schmitz und Ohme zuerst, indem sie das Keton zunächst mit Ammoniak zum Imin umsetzten und dieses dann mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure (HOASA, **280**) reagieren ließen. Das Amin greift als Nukleophil am  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff des Imins an und bildet dadurch ein tetraedrisches Intermediat. Es kommt zu einer intramolekularen  $S_N$ -Reaktion, wobei Sulfonat unter der Ausbildung einer N-N-Bindung das Molekül verlässt.<sup>[4]</sup> In umgekehrter Reihenfolge ging Brunner bei der Synthese des 3-Trifluormethyl-3-phenyl-3*H*-diazirins (**287**) vor, der zunächst ein Oxim mit Hydroxylamin darstellte und dieses anschließend tosylierte. Hier greift der anschließend zugeführte Ammoniak am  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoffatom an und es kommt ebenfalls zur Bildung eines Diaziridins, wobei ein Tosylat als Abgangsgruppe entsteht (s. Schema 17).<sup>[5,53]</sup>



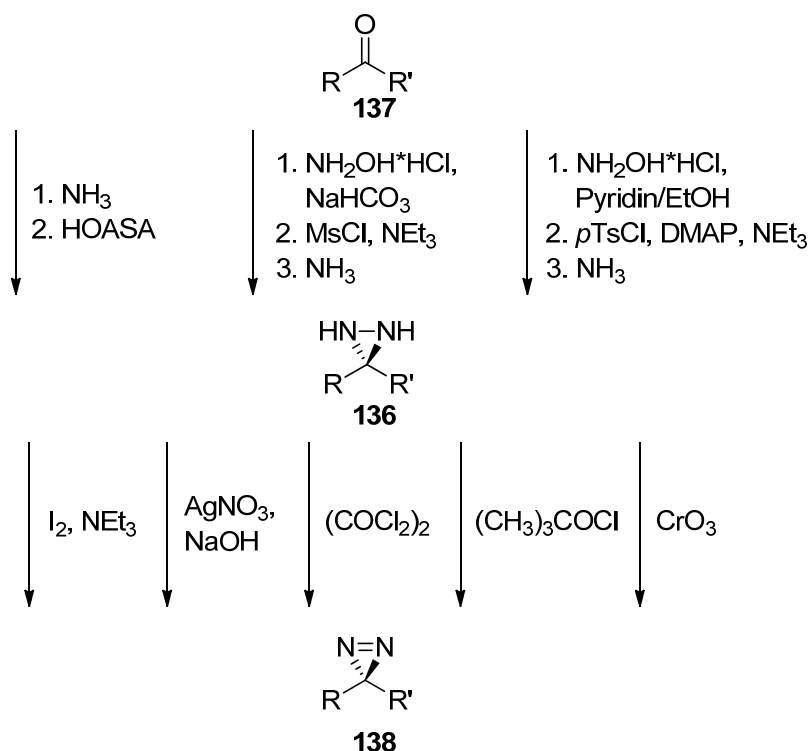
Schema 17: Mechanismus der Diaziridinbildung aus tosylierten Oximen.

Eine Übersicht über die verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten von Diaziridinen und Diazirinen aus Ketonen ist in einem Übersichtsartikel von Dubinsky et al. zu finden.<sup>[54]</sup> Entsprechend Schema 18 können Diazirine (**138**) durch die Verwendung verschiedener Oxidationsmittel aus den entsprechenden Diaziridinen (**136**) erhalten

[53] N. N. Makhova, V. Y. Petukhova, V. V. Kuznetsov, *ARKIVOC* **2008**, 1, 128-152.

[54] L. Dubinski, B. P. Krom, M. M. Meijler, *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 554-570.

werden. In der Praxis wird fast ausschließlich die Kombination von Iod und Triethylamin verwendet.

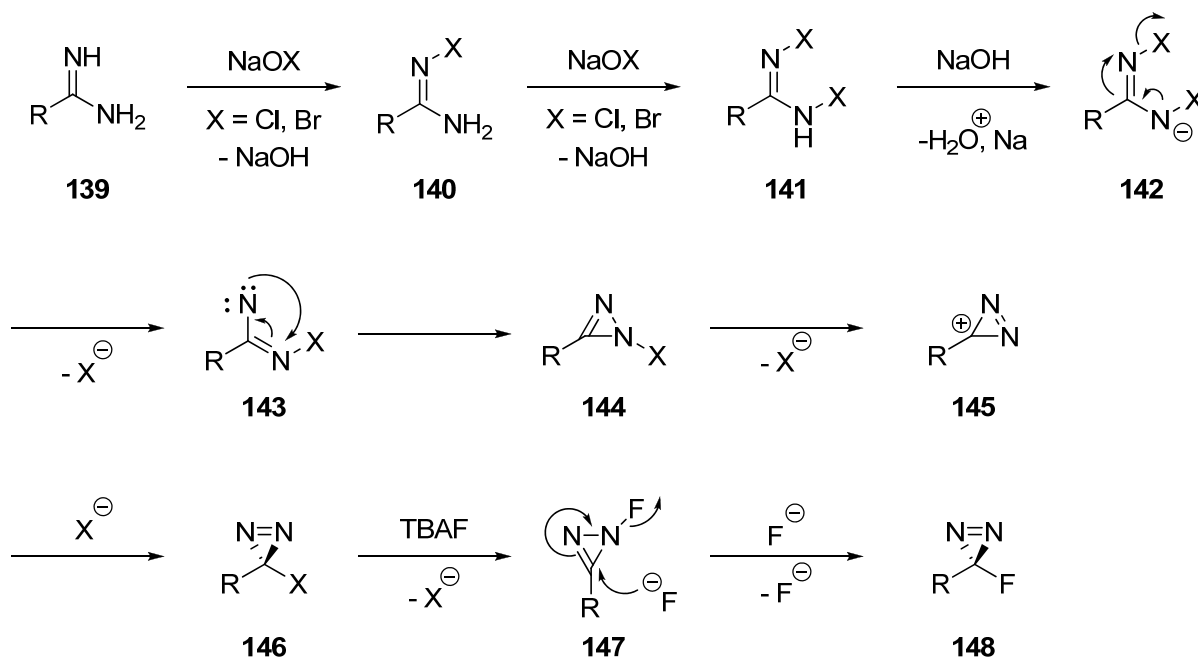


Schema 18: Zusammenfassung der Syntheserouten zu Diazirinen nach Dubinsky.<sup>[54]</sup>

Der Vorteil liegt neben guten Ausbeuten in der vergleichsweise geringen Giftigkeit der eingesetzten Chemikalien. Auf den beschriebenen Wegen lassen sich Alkyl-, Aryl- sowie die für PAL-Experimente verwendeten Brunner-Diazirine synthetisieren. In 3-Position halogenierte Diazirine sind so allerdings nicht zugänglich.

Die Graham-Reaktion ermöglicht es, aus einem Amidin (139, s. Schema 19) monochlorierte oder monobromierte Diazirine zu erhalten, während monofluorierte Diazirine so nicht zugänglich sind. Moss et al. beschreiben hierfür eine Reaktion, die es ermöglicht durch den Einsatz von TBAF Brom und Chlor auszutauschen. Dabei greift Fluorid zunächst an einem Diazirin-Stickstoff (146) als Nukleophil, unter Austritt von Bromid oder Chlorid, an. Anschließend greift ein weiteres Fluorid am Kohlenstoff der neu gebildeten C-N-Doppelbindung an. Die Reaktion verläuft dadurch in umgekehrter Reihenfolge unter Abspaltung von Fluorid am Stickstoff zum fluorierten Diazirin (148).<sup>[55]</sup>

[55] R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 267-272.

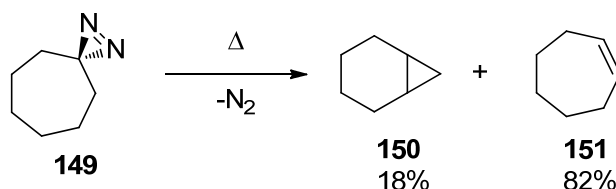


Schema 19: Mechanismus der Graham-Reaktion zur Bildung monohalogenierter 3H-Diazirine. Mit TBAF können Chlor und Brom gegen Fluor ausgetauscht werden.

Die Synthese dihalogenierter Diazirine gelingt ähnlich der Fluorierung. Notwendig sind eine geeignete Abgangsgruppe am Diazirinylkohlenstoff (Bsp.: *p*-Nitrophenolat) und z. B. Chlorid als Nukleophil.<sup>[56]</sup>

## 4.2 Carbene als reaktive Intermediate der Diazirinchemie

Bereits kurz nach ihrer Entdeckung beschrieben Habisch und Schmitz, dass Diazirine dazu in der Lage sind Carbene zu bilden.<sup>[57]</sup> Sie beobachteten die Bildung von Bicyclo[4.1.0]heptan (**150**) und Cyclohepten (**151**), wenn Cycloheptyl-3H-diazirin (**149**) in kochendes Nitrobenzol gegeben wurde.



Schema 20: Die thermische Zersetzung von Cycloheptyl-3H-diazirin (**149**).

[56] R. A. Moss, J. Tian, G. Chu, R. R. Sauers, K. K. Jespersen, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 993-1001.

[57] E. Schmitz, D. Habisch, A. Stark, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 723-724.



Carbene sind Elektronenmangelverbindungen des Kohlenstoffs, sie besitzen ein Elektronensextett auf der äußeren Schale. Die hohe Reaktivität, die von ihnen ausgeht, beruht auf dem Streben, ein Elektronenoktett auszubilden.

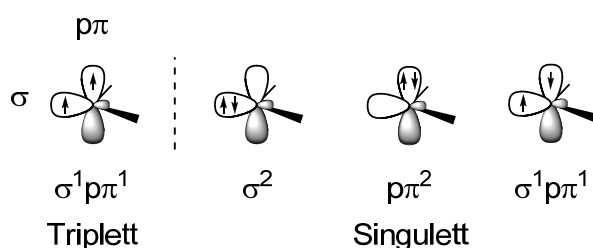


Abbildung 15: Möglichkeiten der Grenzorbitalbesetzung des Triplettschreibweise und des Singulettzustandes von Carbenen.

Die Organometallcarbenchemie<sup>[58]</sup> wird in dieser Arbeit nicht behandelt, obwohl die folgend vorgestellten Prinzipien zur Stabilität und Struktur für alle Carbene gelten. Im Folgenden wird es um die rein organische Carbenchemie gehen, die von Doering 1950 eingeführt wurde.<sup>[59]</sup> Das wohl interessanteste Phänomen, das bei Carbenen beobachtet werden kann, ist die Möglichkeit in zwei verschiedenen Multiplizitäten vorliegen zu können (Singulett und Triplettschreibweise). Aus diesem Phänomen ergeben sich zwei unterschiedliche Reaktivitäten.

Einem Carben stehen zwei freie Elektronen und zwei p-Orbitale zur Verfügung. Es ergeben sich die in Abbildung 15 gezeigten Möglichkeiten der Kombination. Im einfachsten Fall können sich die Elektronen auf die beiden p-Orbitale aufteilen, wobei sie nach der Hundschen Regel spingepaart vorliegen und somit einen Triplettschreibweisegrundzustand ( $2S+1$ ) erzeugen. Der Singulettfall ist etwas komplizierter. Hierzu ist es hilfreich sich die beiden p-Orbitale von vornherein getrennt vorzustellen. Im einfachsten Singulettzustand ( $\sigma^2$ ) befindet sich das Elektronenpaar in einem  $sp^2$ -Hybridorbital. Dieses nicht bindende Orbital wird fortan als  $\sigma$ -Orbital bezeichnet. Auf einer trigonal planar angenommen Fläche (entsprechend  $sp^2$ ) steht senkrecht das zweite, leere, nicht hybridisierte p-Orbital, welches fortan als  $p\pi$ -Orbital bezeichnet wird. Die gewählte Beschreibung entspricht in diesem Fall der von Guy Bertrand gewählten Nomenklatur, da sie sich gut eignet, die Stabilisierung der konkurrierenden Spingrundzustände zu verstehen.<sup>[58]</sup>

Zur Abschätzung, ob ein Carben bevorzugt eine Singulett- oder Triplettschreibweise-Multiplizität aufweisen sollte, ist es entscheidend, die Energiedifferenz der  $\sigma$ - und  $p\pi$ -Orbitale

[58] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39-91.

[59] W. v. E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6162-6165.

beschreiben zu können. Oberhalb eines Energieunterschiedes ( $\Delta E = p\pi - \sigma$ ) von 2 eV ist davon auszugehen, dass das entsprechende Molekül einen Singulettgrundzustand aufweist.

In der Folge ist es nun möglich, verschiedene elektronische Effekte zu klassifizieren und beobachtete Grundzustandsmultiplizitäten zu erklären. Induktive Effekte können die Multiplizität maßgeblich steuern. –I-Substituenten ziehen die Elektronendichte vom Carbenkohlenstoff ab, dadurch wird er elektropositiver. Für einen solchen Fall ist es energetisch günstiger, wenn sich beide Elektronen im  $\sigma$ -Orbital befinden. Durch den s-Orbitalanteil des  $\sigma$ -Orbitals ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieser Elektronen, verglichen mit denen eines  $p\pi$ -Orbitals näher am positivierten Atom lokalisiert, was stabilisierend wirkt. Dazu kommt, dass durch die Beeinflussung der positiven Partialladung der s-Charakter des  $\sigma$ -Orbitals weiter verstärkt wird. Somit steigen der Energieunterschied ( $\Delta_{p\pi-\sigma}$ ) und die Stabilisierung des Singulettzustandes (s. Abbildung 16). Im Gegensatz dazu wird bei +I-Substituenten die Entfernung der Elektronen zum elektronegativeren Atom durch die Bildung eines Triplettcarbens maximiert und dadurch  $\Delta_{p\pi-\sigma}$  minimiert. In diesem Fall wird durch die Beeinflussung des Atoms der p-Anteil des  $\sigma$ -Orbitals verstärkt.

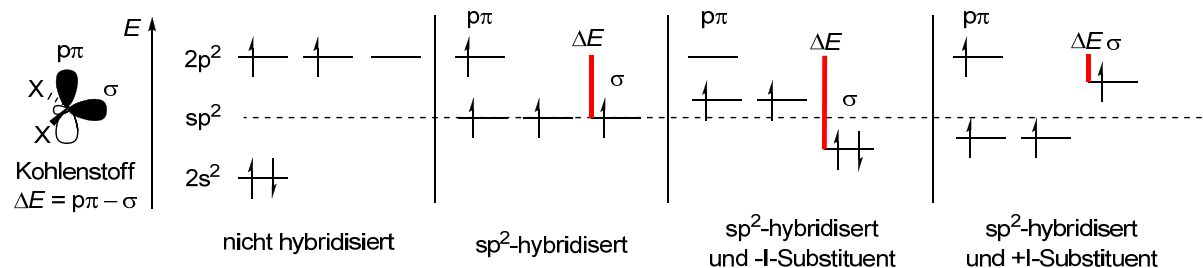


Abbildung 16: Der Einfluss induktiver Effekte auf die energetische Lage der Valenzelektronen eines Carbens.

Neben den induktiven spielen auch mesomere Effekte eine Rolle. Stabilisierend wirkt, wenn besetzte in Konjugation mit leeren Orbitalen treten können. Dabei ist die Richtung, also ob das Carben mit einem voll besetzten p-Grenzorbital ( $\sigma^2$ ) in Wechselwirkung mit einem leeren Akzeptororbital eines Substituenten in  $\alpha$ -Position tritt oder andersherum, unwichtig. Durch diese Art von Stabilisierung können auch lineare, entgegen der zu erwartenden gewinkelten Struktur ( $120^\circ$ ,  $sp^2$ -Hybridisierung), Singulettcarbene entstehen (s. Abbildung 17).



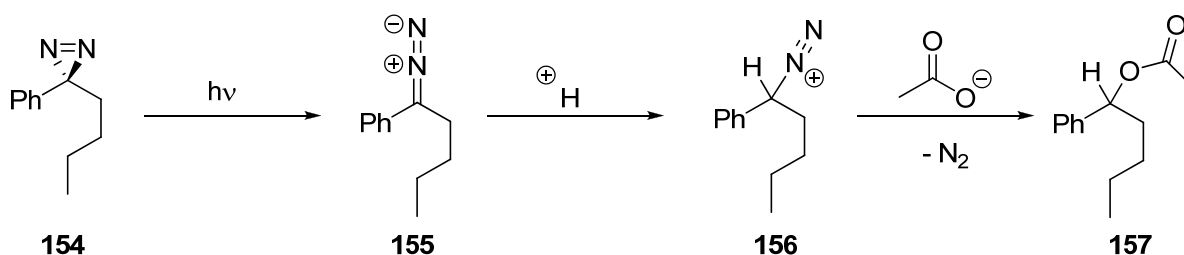
Abbildung 17: Beispiele für die Mesomeriestabilisierung gewinkelter und linearer Singulettcarbene.<sup>[58]</sup>

Auch für Triplettcarbene werden Abweichungen vom Ideal des 180°-Winkels (entsprechend der *sp*-Hybridisierung) beobachtet. Z. B. wird für Carben (CH<sub>2</sub>, **166**) ein H-C-H-Winkel von 136° beobachtet, im Vergleich zum entsprechenden Singulettcarben ist dieser Winkel zwar um 34° größer, aber weit entfernt von 180°.

Carbene können aus Diazirinen auf thermischen oder photochemischen Wege gebildet werden. Der Mechanismus, der zur Bildung der reaktiven Spezies führt, wird bis heute erforscht. Umfangreiche Arbeiten, die sich mit der Carbenbildung beschäftigen, wurden Anfang der 1980er Jahre vor allem von der Gruppe um Michael T. H. Liu veröffentlicht. Liu et al. schlugen vor, dass aufgrund der ähnlichen Produktverteilung, die bei der photochemischen und thermischen Zersetzung von 3-Butyl-3-phenyl-3*H*-diazirin (**154**) in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet wird, ab einem bestimmten Zeitpunkt ein, von der Art der Zersetzung (thermisch oder durch Bestrahlung) unabhängiger, gleicher Reaktionsweg beschritten würde. Sie gingen weiter davon aus, dass es während der Zersetzung zur Bildung der entsprechenden Diazoverbindung **155** kommen müsste, welche in protischer Umgebung protoniert würde. Anschließend würde die so gebildete Diazoniumverbindung **156** mit einem Nukleophil unter der Freisetzung von Stickstoff zu **157** umgesetzt werden (s. Schema 21).<sup>[60]</sup>

In einem 1982 von Liu erschienenen Review wird aufgrund der schnelleren Zersetzung von Diazirinen mit elektronenschiebenden Substituenten davon ausgegangen, dass es einen polaren Übergangszustand geben müsste (asynchron verlängerte C-N-Bindungen), der zu einem positivierten Carbenkohlenstoff und anschließend zu einer schrittweisen Spaltung der C-N-Bindungen führt. Die dabei entstehende positive Partialladung am Diazirinkohlenstoff würde von elektronenschiebenden Substituenten stabilisiert.<sup>[50]</sup>

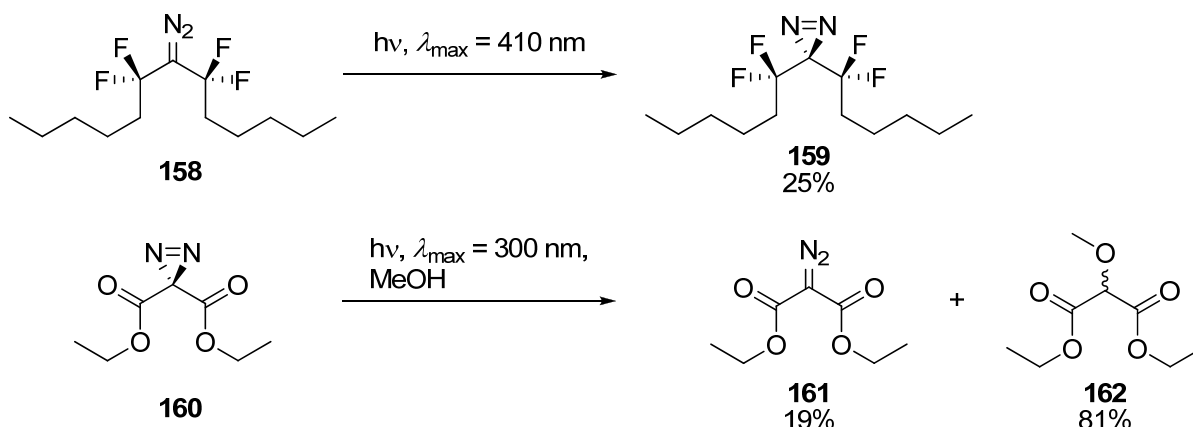
[60] M. T. H. Liu, G. E. Palmer, N. H. Chisti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 53-57.



Schema 21: Erste Überlegungen zum Zersetzungsmechanismus von Diazirinen nach Liu.

Die Schwierigkeit in der Vorhersage eines allgemeingültigen Diazirin-Zersetzungsmechanismus liegt vor allem in den starken Substituenteneinflüssen. Zusätzlich ist es thermisch und photochemisch möglich, Diazirine in ihre Diazoisomere zu überführen. Durch Bestrahlung werden ebenfalls Isomerisierungen von Diazoverbindungen zu Diazirinen beobachtet (s. Schema 22).<sup>[61]</sup>

In den 1990er Jahren gab es mit den ersten leistungsfähigeren Rechnern neue Impulse auf diesem Gebiet. Das Fehlen der richtigen Methoden (zumindest deren Implementierung in Rechenprogramme) und die noch nicht ausreichende Rechenleistung führten jedoch zu unbefriedigenden Ergebnissen.



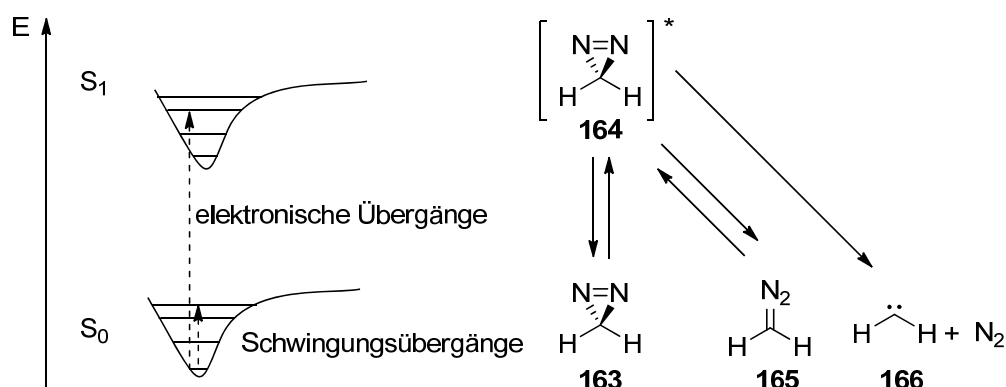
Schema 22. Die Umwandlung von Diazirinen und Diazoverbindungen in ihre Strukturisomere.<sup>[61]</sup>

Eine theoretische Arbeit aus dem Jahr 1994, auf die sich spätere Arbeiten immer wieder beziehen, findet verschiedene Zerfallswege für das Diazirin **163**, die zum entsprechenden Carben **166** oder zur Diazoverbindung **165** führen (s. Schema 23).<sup>[62]</sup> Als am wahrscheinlichsten wurde gefunden, dass Diazirin **163** aus dem elektronisch angeregten  $S_1$ -Zustand **164** über eine diradikalische Struktur zur

[61] S. M. Korneev, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6153-6175.

[62] N. Yamamoto, F. Bernardi, A. Bottoni, M. Olivucci, M. A. Robb, S. Wilsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2064-2074.

Diazoverbindung **165** oder über eine ringgeöffnete diradikalische Struktur (analog zu Schema 24, **168b** im Kasten Mitte) direkt zum entsprechenden Carben **166** und Stickstoff reagiert.



Schema 23: Die Bestrahlung von Diazirin **163** führt zu Übergängen in angeregte Zustände, von wo aus die Zersetzungsprodukte gebildet werden.<sup>[62]</sup>

Die Diazoverbindung **165** könnte wiederum angeregt werden und ebenfalls zu Carben **166** und Stickstoff reagieren. So könnte die gleichzeitige Bildung von Carbenen und Diazoverbindungen verstanden werden, welche experimentell beobachtet wird.

Im Detail wurde der mögliche Reaktionsweg zum Carben **166** so berechnet, dass es ausgehend vom  $S_1$ -Zustand **164** durch die Entartung von zwei potentiellen Energiehyperflächen (hier  $S_0$  und  $S_1$ ) an einem bestimmten Punkt zu einer *conical intersection*<sup>[63]</sup> kommt, von wo aus das Molekül verschiedene Reaktionswege beschreiten kann (s. Abbildung 18). Die Bildung der Produkte geschieht strahlungslos, weil die elektronische Energie des angeregten Zustands lückenlos in Schwingungsenergie (thermische Äquilibration) umgewandelt wird, welche an die Umgebung abgegeben wird. Neben der Möglichkeit in den Grundzustand zurückzukehren besitzt das Diazirin zum Zeitpunkt des Überganges  $S_1 \rightarrow S_0$  eine so große Menge an innerer Energie, dass auch ein thermischer Zerfall des Moleküls möglich wird.

Neben den genannten Singulett-Zerfallswegen wurde die Möglichkeit gefunden, dass das Diazirin **163** in seinen ersten Triplettzustand angeregt wird und von dort aus über einen ebenfalls diradikalischen Übergangszustand das entsprechende Diazomethan bildet, von wo aus es über eine geringe Aktivierungsbarriere zum

[63] J. Quenneville, M. B.-Nun, T. J. Martínez, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, *144*, 229-235.

Carben und Stickstoff zerfallen kann. Dieser Weg sollte jedoch nicht der Bevorzugte sein.

2002 wurde eine Arbeit veröffentlicht, in der ebenfalls *conical intersections* ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) für die Bildung von Carbenen aus Diazirinen und Diazoverbindungen verantwortlich gemacht wurden.

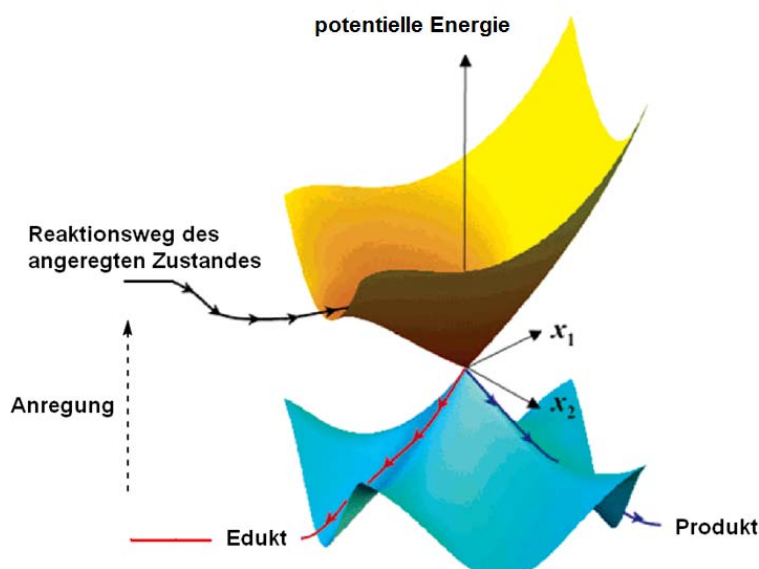


Abbildung 18: Allgemeine Darstellung einer „conical intersection“. Vom Punkt des Übergangs aus ergeben sich verschiedene erreichbare Minima. Teile der Zeichnung wurden einer anderen Arbeit entnommen.<sup>[64]</sup>

Im Gegensatz zur vorangegangenen Arbeit wurden jedoch keine Beweise für die Bildung der Diazoverbindung aus dem Diazirin gefunden. Daher wurde in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass die Bildung von Diazoverbindungen als die Rekombination eines Carbens und Stickstoff zu verstehen sei.<sup>[65]</sup> Die Bildung der Carbene sei in diesem Modell ebenfalls auf die strahlungslose Rückkehr in den Grundzustand zurückzuführen, wobei ausreichend Schwingungsenergie entstünde, um einen Zerfall der Diazirine hervorzurufen.

Unabhängig von diesen kontrovers diskutierten Mechanismen ist die Rolle der Substituenten am Carbenkohlenstoff in den bisher genannten theoretischen Arbeiten weitestgehend unbeachtet geblieben. Doch gerade um die Bildung der Diazoverbindungen richtig einordnen zu können, wäre es wichtig, ein möglichst detailreiches Bild des Zerfalls der in dieser Arbeit verwendeten 3-Aryl-3H-diazirine zu bekommen.

[64] M. J. Paterson, M. A. Robb, C. Blancafort, A. D. Debellis, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 7527-7537.

[65] J. F. Arenas, I. L.-Tocón, J. C. Otero, J. Soto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1728-1735.

Diazoverbindungen werden unter PAL-Bedingungen, aufgrund ihrer relativen Langlebigkeit, als nachteilig betrachtet (Verlassen der Bindungstasche – unselektive oder ausbleibende Markierung). Es wurde folglich nach Arbeiten gesucht, in denen Diazirine untersucht wurden, die ähnlich den in dieser Arbeit behandelten Aryl(trifluormethyl)-3*H*-diazirinen substituiert waren.

So wurden drei, sich chronologisch entwickelnde Arbeiten der Gruppe um Matthew S. Platz gefunden, die das aktuell umfangreichste Bild zur Zersetzung von Aryldiazirinen beschreiben. Besonderer Wert wurde in diesen, im Folgenden zusammengefassten Arbeiten, auf den photochemischen Zerfall gelegt.

Neben der präparativen Analyse der während einer Diazirinzersetzung gebildeten Produkte und dem Versuch, anhand dieser Produkte sinnvolle Schlussfolgerungen auf die Art des Zerfalls zu ziehen sowie den immer genauer werdenden theoretischen Berechnungen, wurde ein weiteres Feld der spektroskopischen Analysemethoden in den letzten Jahren immer weiter erschlossen. Durch schnell aufeinander folgende UV/Vis- und IR-Messungen im Pikosekundenbereich ( $1\text{ ps} = 1 \cdot 10^{-12}\text{ s}$ ) können die spektroskopischen Eigenschaften, nicht nur der gebildeten Intermediate, sondern auch die Wege des Moleküls zu diesen stationären Punkten zeitlich aufgelöst werden. Die Moleküle werden durch einen sehr kurzen Laserimpuls (LFP, Laser Flash Photolysis, in der ausgewählten Literatur ist  $t_{\text{impuls}} = 300\text{ fs}$ ) angeregt und die folgenden Prozesse zeitlich aufgelöst spektroskopisch verfolgt.

Für die Zersetzung von 3-Fluor-3-phenyl-3*H*-diazirin (bei 350 und 360 nm) wurde eine vorübergehende Absorption im sichtbaren Bereich von 620 nm beobachtet. Diese wurde einer polaren, vielleicht zwitterionischen Spezies (s. Schema 24) eines ringgeöffneten Diazirins zugeordnet. Die Dauer dieser Absorption wird durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst, wobei polare Lösungsmittel wie Acetonitril (352 ps) den beobachteten Zustand stabilisieren und unpolare Lösungsmittel wie Cyclohexan (117 ps) das beobachtete Phänomen verkürzen.<sup>[66]</sup> Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den frühen Ergebnissen von Liu<sup>[50]</sup> und auch den vorangegangenen theoretischen und experimentellen Arbeiten, die polare Übergangszustände oder Intermediate postulieren bzw. berechnen. Die Grenzen dieser Untersuchungsmethode führen jedoch dazu, dass über die Struktur der

---

[66] J. Wang, G. Bordzinski, J. Kubicki, M. S. Platz, R. A. Moss, X. Fu, P. Piotrowiak, M. Myahkostupov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16446-16447.

angeregten Spezies auch hier nur spekuliert werden konnte, da eine diradikalische Struktur, wie von Yamamoto et al.<sup>[62]</sup> beschrieben, ebenfalls polarer Natur ist und somit auch in polaren Lösungsmitteln stabilisiert werden könnte.

In einer folgenden Arbeit wurde das 3-*p*-Methoxyphenyl-3-methyl-3*H*-diazirin (**96**) ebenfalls unter LFP-Bedingungen untersucht. Auch in dieser Arbeit wurden entsprechende, kurzzeitige Absorptionen beobachtet und, da es sich um Anregungen im dafür zu erwartenden Bereich (375 nm) handelte, wurde auch hier angenommen, dass eine Anregung in den S<sub>1</sub>-Zustand, gefolgt von einer schnellen Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, der Grund für die beobachtete Absorption sein sollte. Bei Wellenlängen unterhalb von 300 nm erfolgte eine Anregung in den S<sub>2</sub>-Zustand, und es wurde beobachtet, dass aus beiden angeregten Zuständen (S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub>) jeweils das Carben und das Diazoisomer gebildet wurden (IR  $\tilde{\nu}$  = 1580 cm<sup>-1</sup> und 2030 cm<sup>-1</sup>).

Obwohl so die Bildung elektronisch angeregter Zustände bestätigt wurde und die berechneten Anregungsenergien im Nachhinein mit den beobachteten Absorptionen übereinstimmten,<sup>[67]</sup> ließen sich von diesem Punkt aus nur bedingt Gründe für oder gegen das Modell der zuvor beschriebenen *conical intersection* postulieren, da diese hier nicht beschrieben wurden. Ebenfalls war die Frage nach der möglichen Struktur der angeregten S<sub>1</sub>-Spezies unbeantwortet geblieben.

Die aktuell umfangreichste theoretische Untersuchung zu diesem Thema wurde 2010 von Platz und Hadad veröffentlicht. In ihrer *ab initio* Studie wurden die Grund- und elektronisch angeregten Zustände von Phenyldiazirin (**167**) und Phenyldiazomethan untersucht. Die Rechnungen wurden auf den B3LYP/6-31+G(d) und RI-CC2/TZVP-Niveaus durchgeführt. Der Zerfall des Diazirins **167** aus dem Grundzustand (thermische Zersetzung) wird als Umkehrung der Cycloaddition des Carbens an den Stickstoff gefunden. Die C-N-Bindungen verlängern sich asynchron, und die gefundenen Energiebeträge für diesen Prozess liegen mit guter Übereinstimmung im Bereich vergleichbarer experimenteller Werte (um 30 kcal/mol). Die zuvor beobachtete Anregung in den S<sub>1</sub>-Zustand (Zerfall durch Bestrahlung) wurde für das untersuchte Diazirin **167** auf 388 nm berechnet. Die optimierte Struktur des S<sub>1</sub>-Zustandes liefert eine leicht unterschiedliche Verlängerung der beiden C-N-Bindungen (+8.3 und +8.8 pm). Durch die Verlängerung der Bindungen

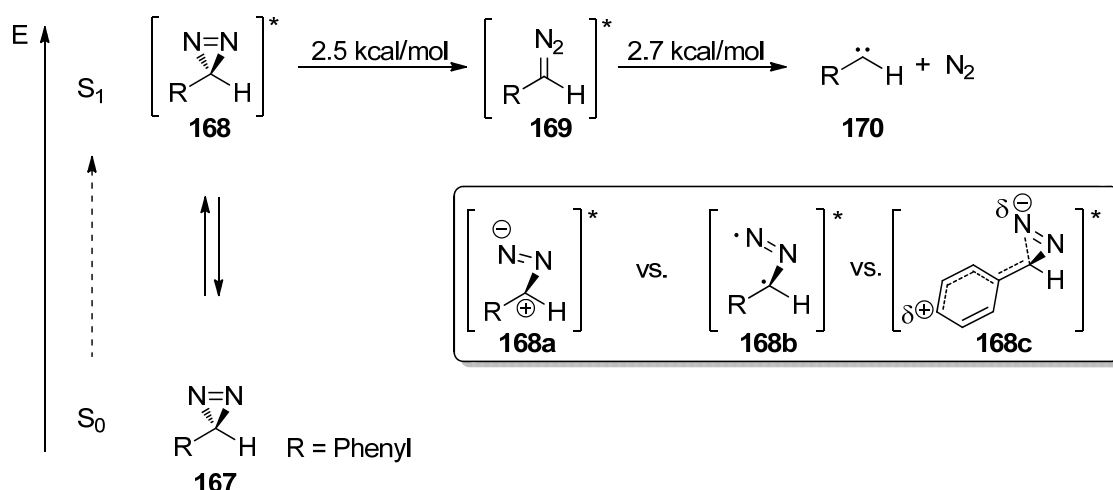
---

[67] Y. Zhang, G. Burdzinski, J. Kubicki, S. Vyas, C. M. Hadad, M. Sliwa, O. Poizat, G. Buntix, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13784-13790.



wird der Diazirinkohlenstoff elektropositiver, welches zu einer chinoidalen Struktur, jedoch keiner radikalischen oder ionischen Struktur, wie zuvor angenommen, führt. Chinoidal leitet sich vom Molekül Chinon ab. Mit dieser Verbindung ist meistens das 1,4-Benzochinon gemeint, ansonsten eines seiner Regioisomere. 1,4-Benzochinon entsteht durch die Oxidation von 1,4-Dihydroxybenzol und einhergehender Umwandlung des aromatischen in ein konjugiertes, aber nicht aromatisches, Doppelbindungssystem.

Die entsprechende  $S_1$ -Struktur ist schwierig zu zeichnen, soll keine der C-N-Bindungen gebrochen, sondern nur verlängert werden. Struktur **168c** versucht das konjugierte, nicht aromatische  $\pi$ -System durch gestrichelte Bindungen darzustellen. Dabei entsprechen die gestrichelten Bindungen sechs Elektronen, die sich über sechs Atome, mit partiell erhöhter Elektronendichte am Stickstoff, verteilen (s. Schema 24).



Schema 24: Die Bildung von Phenylcarben **170** aus Diazirin **167** nach Platz und diskutierte Strukturen für den  $S_1$ -Zustand **168** (Kasten), wobei **168c** aktuell am wahrscheinlichsten ist (verlängerte C-N-Bindungen; konjugiertes, aber nicht aromatisches System).

Aus Zustand **168** wurde eine Isomerisierung zum  $S_1$ -Zustand des Diazoanalogons **169** ( $E_A = 2.5$  kcal/mol) gefunden, welches selbst leicht zum entsprechenden Carben **170** und Stickstoff zerfallen könnte ( $E_A = 2.7$  kcal/mol). So ist davon auszugehen, dass aus dem in dieser Arbeit behandelten Typ von 3-Aryl-3*H*-diazirinen über die  $S_1$ -Zustände mit chinoidaler Struktur des Diazirins die entsprechenden Diazover-

bindungen gebildet werden, welche dann zerfallen und dass es nicht zur *conical intersection* kommt.<sup>[68]</sup>

Es ist bis heute schwierig, die Bildung von Carbenen exakt zu beschreiben, beispielsweise kann die Isomerisierung zu Diazoverbindungen mit dem letztgenannten Modell nicht erklärt werden, da diese hier nur als Intermediate der Carbenbildung beschrieben werden. Der Zerfall der Diazoverbindung hätte eine zu geringe Aktivierungsenergie, als dass es zu einer merklichen Beobachtung der Diazoverbindung als Bestrahlungsprodukt kommen dürfte.

### 4.3 Bestrahlungsexperimente und Reaktionsmechanismen

Die ersten Untersuchungen zur Photoreaktivität von Alkyldiazirinen wurden bereits vier Jahre nach ihrer Entdeckung von Frey vorgestellt (1964). In der Abwesenheit von Lösungsmitteln wurde bevorzugt die Bildung von Alkenen beobachtet, die auf eine Verschiebung eines  $\alpha$ -Protons zurückzuführen ist. Das Molekül deaktiviert sich selbst, indem es für alle Kohlenstoffatome wieder die Oktettregel erfüllt.<sup>[51]</sup> Werden Carbene in Lösung gebildet, so ist ihre bevorzugte Reaktivität immer abhängig von ihrem Spingrundzustand, welcher maßgeblich durch die in Kapitel 4.2 vorgestellten Effekte beeinflusst wird.

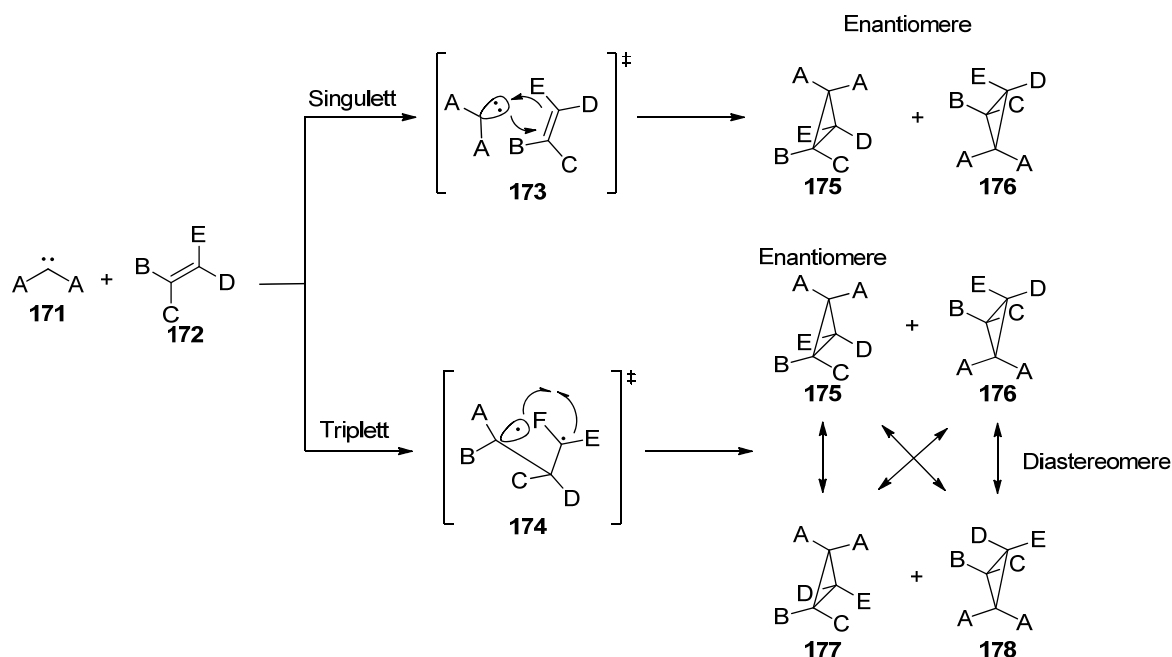
Eines der ältesten Experimente zur Unterscheidung der Spingrundzustände ist die Reaktion eines Carbens (**171**) mit einer Doppelbindung. Dabei kann das Carben zum einen konzertiert (**173**) an die Doppelbindung addieren. So wird in Form einer [2+2]-Cycloaddition ein Cyclopropan gebildet. Zum anderen kann es durch eine zweistufige, radikalische Reaktion über Intermediat **174** ebenfalls zur Bildung eines Cyclopropan kommen. Der erste Fall beschreibt die Reaktion eines Singulettcarbens, welches seine freien Valenzelektronen in einem  $sp^2$ -Hybridorbital (s. Kapitel 4.2) zur Verfügung stellt. Der zweite Fall beschreibt die radikalische Reaktion eines Triplettcarbens, welches seine Valenzelektronen in nicht hybridisierten, einfach besetzten p-Orbitalen trägt.

Da im ersten Fall die relative Konfiguration der Doppelbindung erhalten bleibt (eine stereospezifische Addition), kann der Durchführende anhand der Zahl der gebildeten

---

[68] Y. Zhang, S. Vyas, C. M. Hadad, M. S. Platz, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5902-5912.

Stereoisomere feststellen, welche Art von Carben vorlag. Im Vergleich dazu bildet ein Triplettcarben durch Addition zunächst ein kurzlebiges Diradikal. Dabei ist es möglich, frei um die vorherige Doppelbindung zu rotieren. Es können sich daher, wenn die Doppelbindung vier verschiedene Reste und das Carben zwei gleiche trägt, vier Stereoisomere bilden, im Singulettfall sind es nur zwei (s. Schema 25).<sup>[69]</sup>

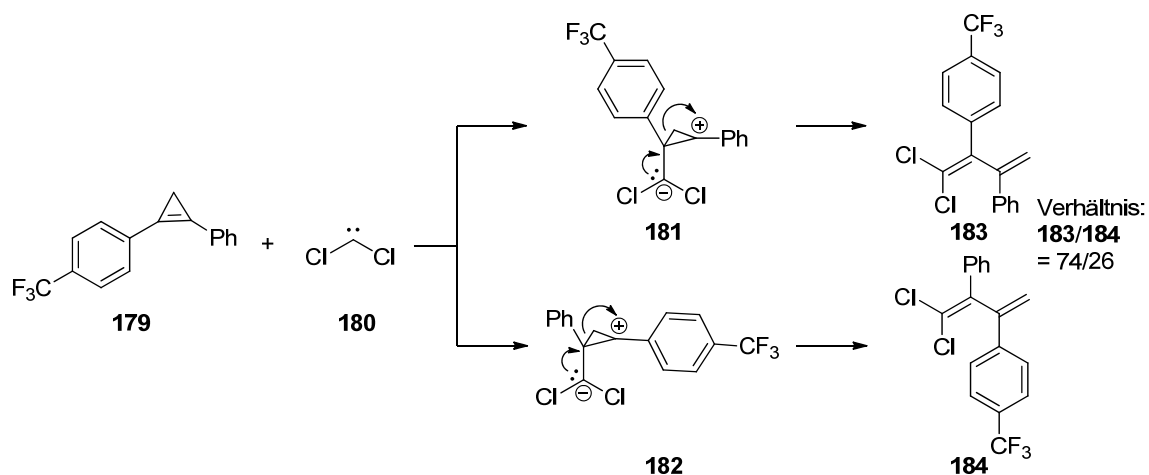


Schema 25: Die multiplizitätsabhängige Addition eines Carbens an eine Doppelbindung.

Eine gaschromatographische Untersuchung an einer nicht chiralen Säule kann daher durch das Erscheinen zweier Peaks auf die Reaktion eines Triplettcarbena (Trennung der Diastereomerenpaare) hindeuten. Für den Singulettfall sollte es nur einen einzigen Peak geben, da Enantiomere über nicht chirale Säulen nicht getrennt werden. Für diese recht zuverlässige Untersuchungsmethode sind nur wenige Ausnahmen bekannt. Eine Arbeit von Brinker et al. z. B. beschreibt die schrittweise Addition des Singulettcarbena **180** an gespannte Cyclopropene. Das Carben **180** wird zunächst nukleophil angegriffen, es bilden sich intermediär Cyclopropylkationen (**181** + **182**) als Regioisomere, welche zu den entspannten Dienen umlagern.<sup>[70]</sup> Die Reaktion ist leicht regioselektiv, zugunsten der Bildung des in  $\alpha$ -Position zur elektronenreicheren Phenylgruppe stehenden, intermediären Cyclopropylkations (s. Schema 26).

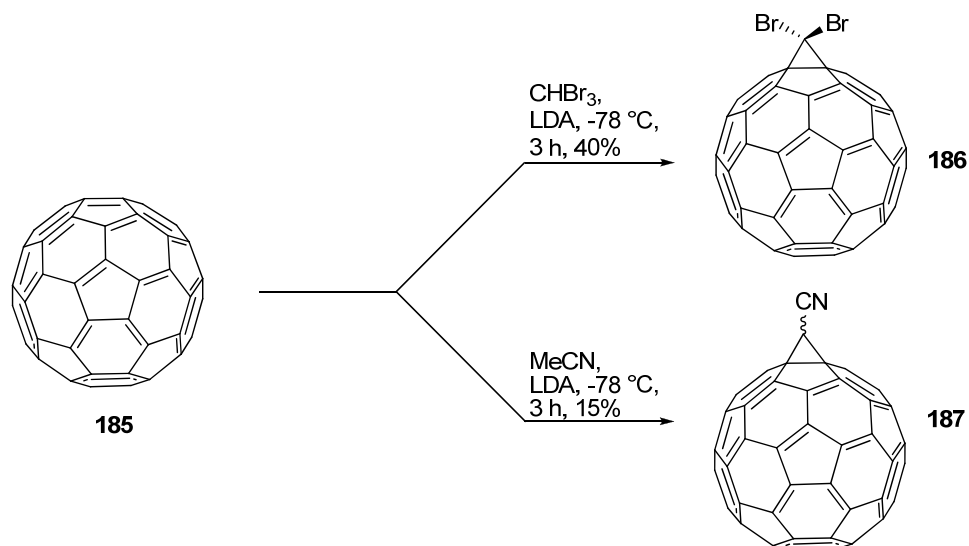
[69] M. Jones, W. Ando, M. E. Hendrick, A. Kulczycki, P. M. Howley, K. F. Hummel, D. S. Malament, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7469-7479.

[70] J. Weber, U. H. Brinker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1623-1626.



Schema 26: Die Bildung konjugierter Diene aus Cycloalkenen.

Weitere Beispiele für die Umsetzung von Carbenen mit Doppelbindungen sind für den Bereich der Fullerenchemie beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass das C<sub>60</sub>-Fulleren (**185**) in Gegenwart von *in situ* erzeugten Carbenen mit mäßigen Ausbeuten in die entsprechenden Addukte **186** und **187** umgesetzt werden kann (s. Schema 27).<sup>[71]</sup> Eine Übersicht über den aktuellen Stand der Forschung im Bereich der Carben/Fullerenchemie wurde 2013 von Nagase et al. veröffentlicht. Beispielsweise kann über die Produktverteilung der Anteil der Carben- und Diazoisomerbildung (3 + 2 Cycloaddition) bei der Bestrahlung von Diazirinen in Gegenwart von C<sub>60</sub>-Fulleren bestimmt werden.<sup>[72]</sup>



Schema 27: Die Addition von *in situ* erzeugten Carbenen an C<sub>60</sub>-Fulleren (**185**).

[71] A. M. Benito, A. D. Darwish, H. W. Kroto, M. F. Meidine, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1085-1086.

[72] M. Yamada, T. Akasaka, S. Nagase, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 7209-7264.

Für die Bearbeitung der Ziele und Fragestellungen dieser Arbeit war es wichtig zu verstehen, wie sich Carbene abhängig von ihrer Grundzustandsmultiplizität gegenüber Bindungen verhalten, die besonders häufig in biologischen Molekülen, wie Peptiden, vorkommen. Dem Carben stehen in einem solchen Fall alle C-H-Bindungen sowie alle sich in Reichweite befindlichen funktionellen Gruppen zur Verfügung. Zu dieser Frage ist bereits bekannt, dass Carbene aus ihren Singulett- und ihrem Triplettzustand entsprechend der für Doppelbindungen vorgestellten Wege mit C-H-Bindungen reagieren können. Für Naphthylcarben wurden spektroskopische Hinweise gefunden, die auf das Ablaufen von radikalischen (Triplett) Insertionsreaktionen (Naphthylmethylradikal, charakteristische Absorption  $\lambda_{\text{max}} = 363 \text{ nm}$ ) hindeuten. Gleichzeitig konnte jedoch gezeigt werden, dass, wenn ein Gemisch aus Cyclohexan und Perdeuterocyclohexan eingesetzt wird, kaum monodeuterierte (Anteil < 10%, Mechanismus s. Schema 29) Produkte, wie sie im Falle eines radikalischen Mechanismus zu erwarten wären, beobachtet werden. Das bedeutet, es wurde nicht zunächst ein Proton oder Deuteron durch ein Triplettcarben abstrahiert und das entstandene Radikal kombinierte in der Folge willkürlich mit einem Cyclohexyl- oder Perdeuterocyclohexylradikal, sondern es kam zu konzertierten Reaktionen eines Singulettcarbens.<sup>[73]</sup> Es können folglich Carbene beider Multiplizitäten mit den C-H-Bindungen von Kohlenwasserstoffen reagieren.

Eine Einschiebung von Carbenen in C-C-Bindungen wird nicht beobachtet. Die Ausnahme bilden der Buchner-Reaktion<sup>[74]</sup> entsprechende Reaktionen von Carbenen mit Aromaten. Dabei findet zunächst eine Cyclopropanierung des aromatischen Ringes statt, anschließend lagert der so entstandene, gespannte Bizyklus durch eine elektrocyclische Reaktion in ein entspannteres Cycloheptatrien um. Es handelt sich in diesem Fall jedoch um Cycloadditionen und nicht um Insertionsreaktionen.

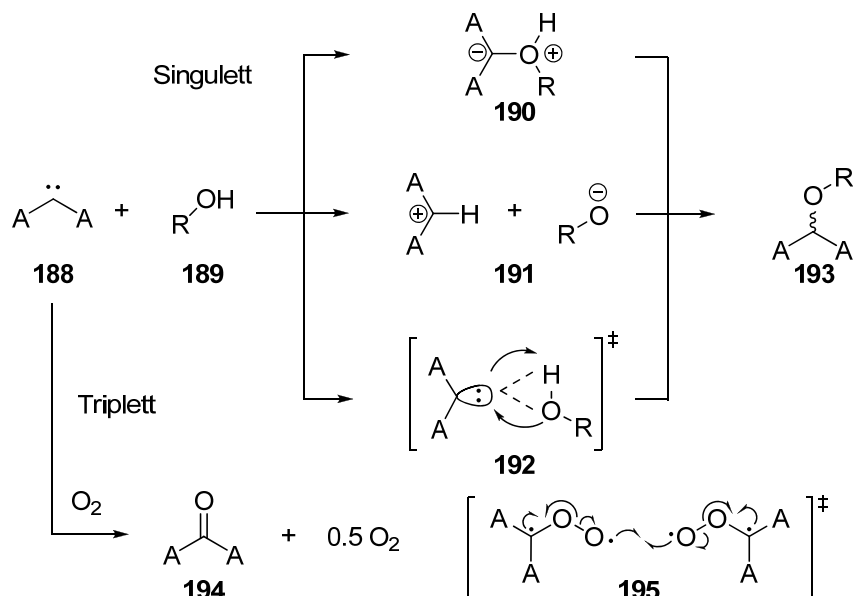
In einer Arbeit von Kirmse wurden intramolekulare Insertionsreaktionen mit einem Carben durchgeführt, welches in einem Multiplizitätsgleichgewicht (Singulett/Triplett) vorliegen kann. Hierbei waren C-H- und O-H-Bindungen in Reichweite. Dabei zeigte der als Singulettcarben reagierende Anteil fast nur O-H-Insertionen. Der Anteil, der als Triplettcarben vorlag, insertierte fast ausschließlich über einen H<sup>•</sup>-Abstraktions-

---

[73] R. L. Barcus, L. M. Hadel, L. J. Johnston, M. S. Platz, T. G. Savino, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3928-3937.

[74] E. Buchner, T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2377-2379.

/Rekombinationsmechanismus in C-H-Bindungen.<sup>[75]</sup> Auch andere Quellen berichten davon, dass wenn mehrere funktionelle Gruppen zugegen sind, entgegen der Situation, wenn nur eine Art von Reaktionspartner vorliegt (vgl. Cyclohexan), O-H-Insertionen bevorzugt von Singulettcarbenen und C-H-Insertionen vorzugsweise von Triplettcarbenen durchlaufen werden.<sup>[76]</sup> Dabei bleibt für das als Radikal vorliegende Triplettcarben wenig Spielraum für einen abweichend vom vorgeschlagenen Abstraktions-/Rekombinationsmechanismus ablaufenden Mechanismus, dessen Produktverteilung vornehmlich auf Bindungsdissoziationsenergien beruht. Anders stellt sich die Situation für Singulettcarbene dar. Hier gibt es drei Vorstellungen der Insertion eines Singulettcarbens in X-H-Bindungen. Die einstufige konzertierte Insertion über Übergangszustand **192**, die nukleophile Reaktion des Carbens über die Intermediate **191** (Protonierung – Kombination von Anion und Kation) und die elektrophile Reaktion des Carbens **190** (Reaktion mit dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffes – Protonabspaltung). Für den ersten Vorschlag (s. Schema 28) gibt es, entgegen der Reaktion mit Doppelbindungen, wenige Hinweise, während die beiden Letzteren experimentell nachgewiesen wurden.<sup>[77,78]</sup>



Schema 28: Singulettcarbene können auf verschiedenen Wegen mit Hydroxygruppen, Aminen, Carbonsäuren etc. reagieren. Die Bildung von Ketonen mit Sauerstoff wird ausgehend von Triplettcarbenen beobachtet.

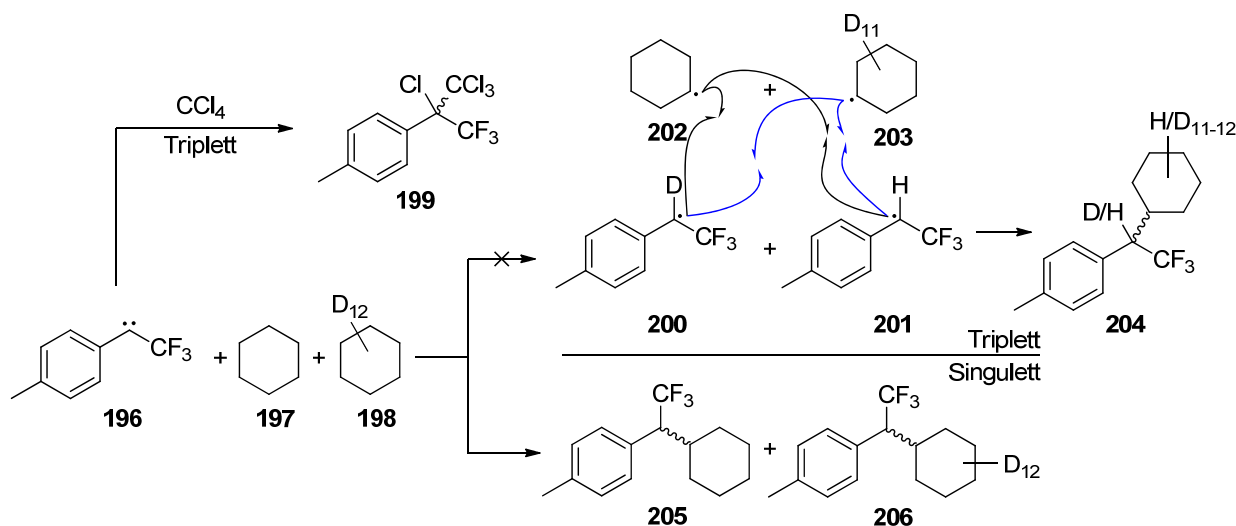
[75] W. Kirmse, I. S. Özkir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7590-7591.

[76] J. Das, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4405-4417.

[77] W. Kirmse, T. Meinert, D. A. Mondarelli, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8918-8921.

[78] W. Kirmse, J. Killian, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6399-6400.

Ob das Carben als Elektrophil oder als Nukleophil reagiert, hängt von seiner elektronischen Umgebung ab.<sup>[79,80]</sup> Das Dimethoxycarben reagiert beispielsweise als elektronenreiches Carben eher nukleophil. Es konnte gezeigt werden, dass diese Verbindung nicht mit Doppelbindungen reagiert, mit welchen Carbene als Elektrophile reagieren. Im Gegensatz dazu ist dieses Carben dazu in der Lage als Nukleophil mit Carbonylverbindungen zu reagieren.<sup>[81]</sup> Sollen mehrere Carbene miteinander verglichen werden, können sie unter identischen Bedingungen in Gegenwart von einem nukleophilen und einem elektrophilen Reaktionspartner umgesetzt werden. Das Produktverhältnis ermöglicht einen direkten Vergleich der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten. Aus diesen lassen sich anschließend Rückschlüsse auf die Nukleo- bzw. Elektrophilie der umgesetzten Carbene ziehen.



Schema 29: Die Reaktivität von Carben **196**.

Erlaubt der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettcarben ein Gleichgewicht zwischen beiden Multiplizitäten, können Reaktionen aus beiden Spinzuständen, abhängig vom Reaktionspartner, stattfinden. So reagierte (Trifluormethyl)(*p*-tolyl)carben (**196**) als Singulettcarben mit Methanol sowie der beschriebenen Cyclohexan-/Perdeuterocyclohexan-Mischung, ohne dass im zweiten Fall eine Mischung mit verschiedenen Isotopen in Benzyloposition und am Cyclohexylrest beobachtet wurde (s. Schema 29). Gleichzeitig reagierte es aber auch mit

[79] W. Kirmse, K. Loosen, H.-D. Sluma, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5935-5937.

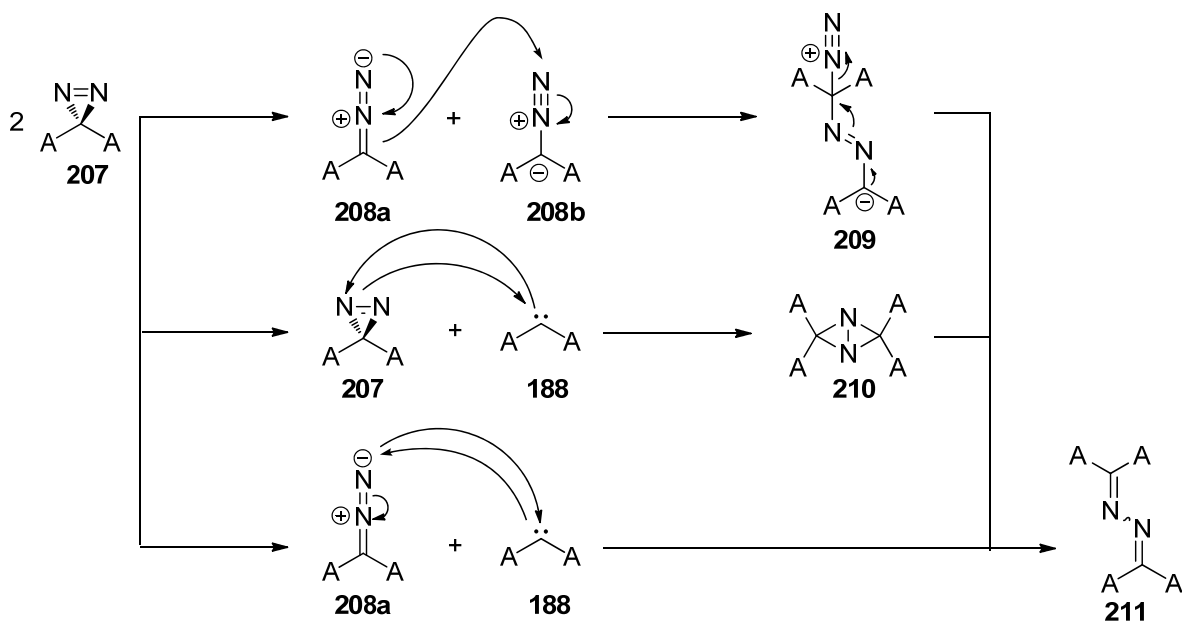
[80] W. Kirmse, K. Mund, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2325-2332.

[81] J. Warkentin, *Macromol. Symp.* **1998**, 134, 167-176.

Tetrachlorkohlenstoff nach Art eines Triplettcarbens zum C-Cl-Insertionsprodukt **199**.<sup>[82]</sup>

Weitere Insertionsexperimente eines über eine o-Etherbrücke an Goldnanopartikel gebundenen (Trifluormethyl)(phenyl)carbens zeigten, dass dieses mit Säuren, Alkoholen, Aminen und Doppelbindungen reagieren kann und dass für die Verbindungen charakteristische <sup>19</sup>F-NMR-chemische Verschiebungen beobachtet werden, die es ermöglichen den zeitlichen Verlauf von Bestrahlungsexperimenten durch Integration der Peaks zu verfolgen.<sup>[83]</sup>

Befindet sich Sauerstoff in der Reaktionslösung, so kann dieser aufgrund seiner diradikalischen Grundzustandsstruktur mit Triplettcarbenen reagieren. Der Mechanismus zur Bildung der resultierenden Ketone (s. Schema 28) wurde in Matrixexperimenten untersucht.<sup>[84]</sup> Aufgrund der einhergehenden spektroskopischen Verfolgung der Reaktion wurde davon ausgegangen, dass die Addition von Sauerstoff ein Diradikal liefert, welches unter Bildung eines Ketons (**194**) ein Sauerstoffatom verliert. Möglicherweise geschieht dies durch den Zusammenstoß zweier Diradikale wie im postulierten Übergangszustand **195** gezeichnet.



Schema 30: Mögliche Mechanismen zur Bildung von Azinen aus Diazirinen.

Bei großen Konzentrationen photoreaktiver Diazirine oder Diazoverbindungen wird die Bildung von Azinen (**211**) beobachtet (s. Schema 30). Diskutiert werden die

[82] M. S. Platz, A. S. Admasu, S. Kwiatkowski, P. J. Crocker, N. Imai, D. S. Watt, *Bioconjugate Chem.* **1991**, 2, 337-341.

[83] H. Ismaili, S. Lee, M. S. Workentin, *Langmuir* **2010**, 26, 14958-14964.

[84] W. W. Sander, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 121-126.



Kombination zweier Diazoverbindungen (**208a** + **208b**) mit anschließender Abspaltung des Stickstoffs, die Kombination eines Diazirins mit einem Carben (**207** + **188**) und die Reaktion eines Carbens mit einer Diazoverbindung (**208a** + **188**, Schema 30). Liu et al. halten die Bildung aus zwei intermediären Diazoverbindungen für am wahrscheinlichsten. Sie begründen ihre Annahme damit, dass sie für die thermische Zersetzung gleich substituierter Phenyl-3*H*-diazirine immer die Bildung der Azine als Hauptprodukte beobachten. Werden dahingegen zwei verschieden substituierte Phenyl-3*H*-diazirine gemischt, bilden sich bei der Bestrahlung *cis* und *trans*-Stilbene. Der Mechanismus wird dabei wie folgt verstanden:

Während gleiche Diazirine sich gleich schnell zersetzen und somit auch gleich schnell die Diazoverbindungen und Carbene erzeugen, ist dies bei der Zersetzung verschiedener Diazirine nicht der Fall. So kann das Azin im ersten Fall nur aus zwei Diazoverbindungen gebildet werden, weil den Carbenen der notwendige Stickstoff fehlt. Andersherum ist es bei zwei verschiedenen Diazirinen: Eines erreicht vor dem anderen die Form eines Carbens und kann so mit dem noch als Diazoverbindung vorliegenden Konkurrenz-Diazirin auf andere Weise reagieren (Stilbenbildung). Hier wird vorgeschlagen, dass das Carben zunächst als Elektrophil vom Diazokohlenstoff angegriffen und unter Abspaltung von Stickstoff die Doppelbindung gebildet wird.<sup>[85]</sup>

Es ist auffällig, dass der größte Teil der mit photoaktivierbaren Einheiten ausgestatteter, biologisch aktiver Moleküle bislang nur sehr begrenzt auf seine photochemischen Eigenschaften hin untersucht wurde. Dabei handelt es sich fast ausnahmslos um eine Bestrahlung in Methanol,<sup>[86,87,88,89]</sup> die den entsprechenden Ether produziert. Wenige Ausnahmen zeigen, dass es möglich ist, durch die Regioselektivität eines Carbens ein PAL-Experiment zu beeinflussen. So beobachteten Lindhorst et al. bei der Untersuchung eines mannosespezifischen Lektins das bevorzugte Binden der Diazirin-Photoeinheit an eine Tyrosinseitenkette. Ein solcher Effekt würde zu einer übersichtlicheren Mischung an Bestrahlungsprodukten führen, welches wiederum die folgenden MS/MS-Experimente erleichtern würde.<sup>[40]</sup> Andererseits sind Berichte bekannt, in denen die geringe Effizienz der

[85] M. T. H. Liu, K. Ramakrishnan, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3139-3142.

[86] T. Hiramatsu, Y. Guo, T. Hosoya, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 2916-2919.

[87] M. Daghighi, L. Hennig, M. Findeisen, S. Giesa, F. Schümer, H. Hennig, A. G. Beck-Sickinger, P. Welzel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2404-2408.

[88] T. Mayer, M. E. Maier, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4711-4720.

[89] G.-L. Chee, J. C. Yalowich, A. Bodner, X. Wu, B. B. Hasinoff, *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, 18, 830-838.

Markierung erwähnt wird, welche die Identifizierung des Targets erschwert.<sup>[42]</sup> Eine der wenigen systematischen Studien zur Selektivität der Photoreaktion eines 3-Aryl-3-trifluormethyl-3*H*-diazirins mit aliphatischen Alkoholen wurde 2008 von Kanoh et al. veröffentlicht. In Lösung bei Raumtemperatur waren 70% der Bestrahlungsprodukte ( $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ) O-H-Addukte. Die C-H-Insertionen bildeten nur Nebenprodukte und nahmen mit größerem Abstand zur O-H-Gruppe ab. Im Festkörper bei  $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$  änderte sich die Produktverteilung der Photoreaktion, und es wurde ein Anstieg an C-H-Insertionsprodukten beobachtet.<sup>[90]</sup> Die geringe Anzahl derartiger Untersuchungen, die sich mit der Chemoselektivität von Diazirin-Photoreaktionen beschäftigen, war Motivation für die im folgenden beschriebenen Experimente und Berechnungen.

---

[90] N. Kanoh, T. Nakamura, K. Honda, H. Yamakoshi, Y. Iwabuchi, H. Osada, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5692-5698.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Untersuchungen zur Regioselektivität des 3-(*p*-Methoxyphenyl)-3-trifluormethyl-3*H*-diazirins (3)

Es stellte sich die Frage, welcher Einfluss auf die Regioselektivität von Carbenreaktionen durch eine Veränderung der Substituenten am verwendeten Diazirin genommen werden kann. Regioselektiv reagierende Carbene könnten es ermöglichen, die Anzahl der gebildeten Produkte bei PAL-Reaktionen zu verringern und so die Analytik dieser Experimente zu erleichtern. Anhand von Modellreaktionen sollte diese Fragestellung untersucht werden. Zunächst sollte versucht werden, durch quantenchemische Berechnungen eine Vorauswahl des zu untersuchenden Carbens zu treffen.<sup>[91]</sup>

Da die 3-Trifluormethylgruppe die Stabilität erhöht,<sup>[50]</sup> 1,2-H-Umlagerungen verhindert<sup>[51]</sup> und darüber hinaus die Analytik der Bestrahlungsprodukte durch <sup>19</sup>F-NMR-Experimente erleichtert, wurde dieser Substituent als unveränderlich angenommen. Als zweiter Substituent empfahl sich, wie im Fall von Brunner,<sup>[5]</sup> ein Phenylsubstituent, der durch Variation der Substituenten am aromatischen System verschiedene sterische und elektronische Veränderungen zulässt.

Eine starke Vergrößerung des sterischen Anspruchs des Diazirins sollte möglichst verhindert werden, da durch die veränderte räumliche Struktur eine Verminderung der ursprünglichen biologischen Aktivität erfolgen könnte. Daraus folgte, dass eine Veränderung der elektronischen Umgebung des gebildeten Carbens am ehesten dazu geeignet schien, eine veränderte Reaktivität hervorzurufen. Zusätzlich durfte die Veränderung der Substituenten die Stabilität des Diazirins nicht einschränken.

Eine Selektivität bei Carbenreaktionen sollte über ein relativ stabiles Singulettcarben erreichbar sein, da in diesem Fall Radikalreaktionen ausgeschlossen werden.

Im Vorfeld wurde auf theoretischer Ebene eine Studie durchgeführt, bei der die bevorzugte Multiplizität des Grundzustands verschiedener Aryl(trifluormethyl)-carbene (**212** - **216**) berechnet wurde. Die Substitution am aromatischen Ring wurde variiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 19 zusammengefasst.

---

[91] B. Raimier, T. Lindel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6551-6555.

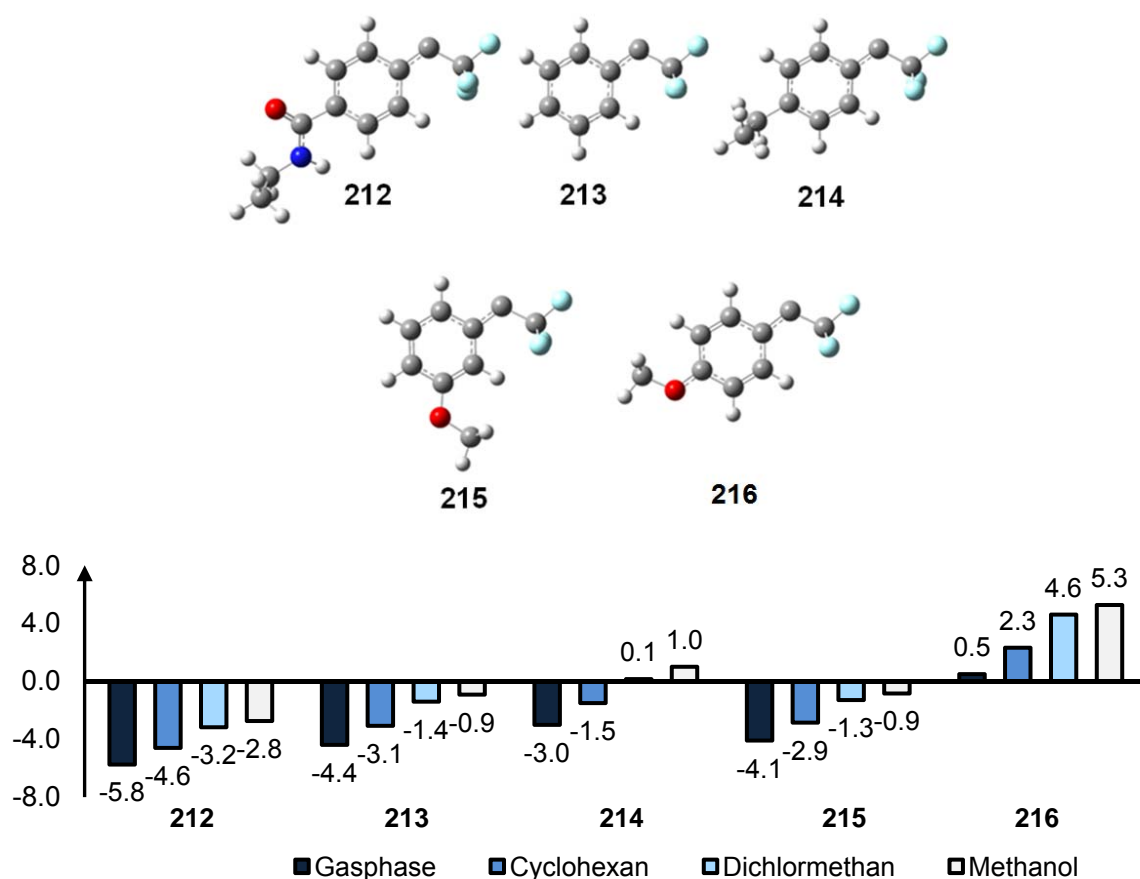


Abbildung 19: Geometrieoptimierte Strukturen der berechneten Carbene (oben) und die dazu berechneten Energieunterschiede zwischen den Singulett- und Triplett-multiplizitäten.

Die Berechnungen wurden mit Gaussian09<sup>[92]</sup> durchgeführt. Dabei wurde das DFT-B3LYP<sup>[93,94,95,96]</sup>-Funktional mit einem 6-311G(2d,2p)-Basissatz verwendet.

[92] Gaussian 09, Revision **A.1**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

[93] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.

[94] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.

[95] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.

[96] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-1211.

Zusätzlich zur Geometrieoptimierung wurde für jede optimierte Struktur eine Frequenzrechnung durchgeführt, um Übergangszustände auszuschließen. Eine Frequenzrechnung liefert die zweite Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten. Durch eine Geometrieoptimierung wird eine Geometrie gefunden, für die die erste Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten gleich Null ist. Es kann sich bei diesen Punkten jedoch um Minima und Maxima handeln. Ist die zweite Ableitung der Energie größer Null, so ist sicher, dass es sich bei der gefundenen Geometrie um ein Minimum auf der Energiehyperfläche handelt. Wird eine negative Frequenz gefunden, so beschreibt die gefundene Geometrie einen Übergangszustand. Da beide Berechnungen oft in Kombination benötigt werden, sind derartige Algorithmen in den verwendeten Computerprogrammen implementiert (Gaussian09 Keyword: Opt Freq). Neben Berechnungen in der Gasphase wurden auch Lösungsmittelleffekte mittels PCM<sup>[97]</sup> simuliert (s. Schema 31).

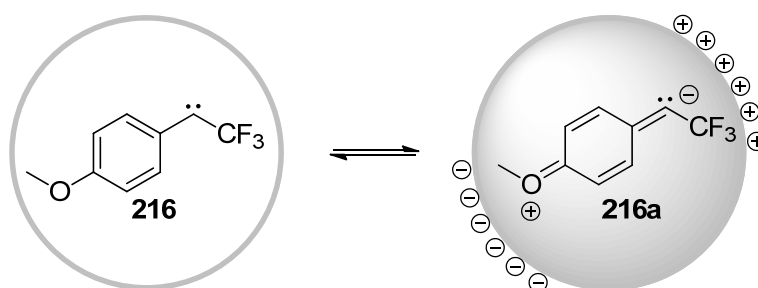
Es wurde berechnet, dass unter den fünf berechneten Carbenen (s. Abbildung 19) nur eines einen Singulettzustand erwarten ließ. Für das Phenylcarben **213** wurde eine Triplettstabilisierung von 0.9-4.4 kcal/mol berechnet.<sup>[98]</sup> Wird dahingegen in *p*-Position eine Methoxygruppe eingeführt (**216**), wird eine Stabilisierung des Singulettzustandes von 0.5 kcal/mol in der Gasphase sowie von 4.6 kcal/mol in Dichlormethan beobachtet. Generell wurde mit ansteigender Polarität des Lösungsmittels auch eine steigende Stabilisierung des Singulettzustandes beobachtet. Hier ist zu beachten, dass mit dem PCM-Verfahren (**P**olarized **C**ontinuum **M**odel) keine expliziten Lösungsmittelberechnungen erfolgen, da diese den Rechenaufwand extrem erhöhen würden, sondern implizit ein polarsierender, kugelförmiger Raum um das Molekül gelegt wird. Diesbezüglich sei erwähnt, dass bereits von anderen Gruppen stabilisierende Effekte von Singulettcarbenen in polaren Lösungsmitteln beobachtet wurden, besonders in solchen, die ebenfalls über freie Elektronenpaare verfügen. Hierbei wird angenommen, dass die freien Elektronenpaare des Lösungsmittels mit dem leeren Orbital des Singulettcarbens in

---

[97] J. H. Jensen, *Molecular Modeling Basics*, 1. Aufl., CRC-Press, Boca Raton, Florida, **2010**, 92.

[98] Für **213** wurde mittels B3LYP/6-31+G(d,p) schon früher eine Triplettstabilisierung berechnet: 4.0 kcal/mol; M.-G. Song, R. S. Sheridan, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, 24, 889-893.

Wechselwirkung treten und so eine Stabilisierung herbeiführen.<sup>[99]</sup> Es ist daher sehr erfreulich, dass dieses zeitsparende Modell experimentelle Trends bestätigen kann. Eine zusätzliche Begründung für die bei den Berechnungen beobachtete Stabilisierung des Singulettzustandes von **216** könnte, wie in Schema 31 gezeigt, mesomeriebedingt erklärt werden. Wird vorausgesetzt, dass die Anzahl möglicher mesomerer Strukturen gleichbedeutend mit der Stabilisierung eines Moleküls ist, kann in einem polarisierenden Feld für Singulettcarbene (leeres  $p\pi$ -Orbital senkrecht zur Ringebene) immer eine mesomere, chinoidale Grenzstruktur gezeichnet werden, die sich in dieses Feld einfügt. Im Fall von Carben **216** ist weiterhin zu vermuten, dass dieser Effekt zusätzlich durch die sich in  $p$ -Position befindliche Methoxygruppe verstärkt wird. Diese Auffassung teilt auch die Gruppe um Sheridan, welche kurz nach der Durchführung der hier gezeigten Berechnungen mesomere Grenzformeln als Begründung für die Singulettstabilisierung von **216** veröffentlichten.<sup>[100]</sup>



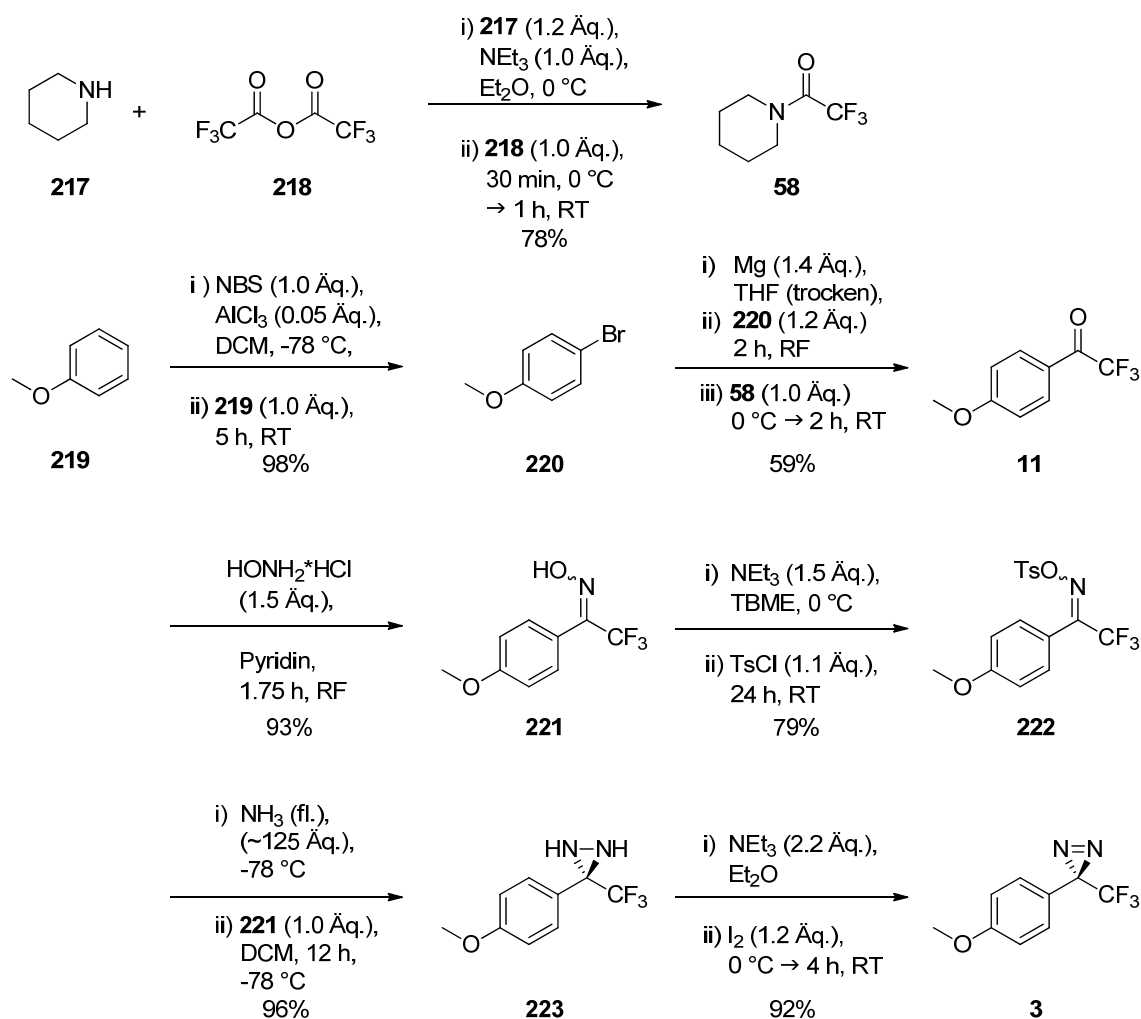
Schema 31: Die Mesomeriestabilisierung des Singulettzustandes, rechts mit einer schematischen Darstellung des PCM-Verfahrens.

Nachdem die Berechnungen Carben **216** und demzufolge Diazirin **3** als vielversprechendes Molekül ergeben hatten, wurde es auf bekanntem Weg hergestellt (s. Schema 32). Da Diazirin **3** bereits in der vorangegangenen Masterarbeit dargestellt wurde und die experimentellen Details bereits veröffentlicht wurden, können diese dort eingesehen werden.<sup>[91]</sup>

Insgesamt handelte es sich um eine sechsstufige Synthese mit einer Gesamtausbeute von 38%. Diazirin **3** ist ein recht flüchtiges Öl, welches aber problemlos ein halbes Jahr im Eisfach bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert werden kann.

[99] J. Wang, J. Kubicki, H. Peng, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6604-6609.

[100] M.-G. Song, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19688-19690.

Schema 32: Synthese des Diazirins **3**.

Das hergestellte Diazirin **3** wurde zunächst ohne Reaktionspartner und in Anwesenheit einer äquimolaren Menge des jeweiligen Reaktionspartners bestrahlt. Je schneller das Carben kovalent an eine bestimmte Stelle bindet, desto größer wird der Anteil der entstehenden Verbindung im Produktgemisch sein. Mit diesem Verfahren ist es über die Produktverteilung möglich, direkt die Selektivität für eine bestimmte funktionelle Gruppe zu bestimmen.

Alle Bestrahlungen wurden in einem Rayonet-Reaktor durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde DCM verwendet, da dieses inert gegenüber Reaktionen mit Singulettcarbenen ist. Die Konzentration des Diazirins **3** betrug, soweit nicht anders beschrieben, 10 mM. Dabei wurde die Dauer der Bestrahlung auf 2 h festgesetzt, um sicherzustellen, dass das gesamte Diazirin umgesetzt wurde. Zur Minimierung der Bildung von störenden Nebenprodukten wurde das Lösungsmittel immer frisch getrocknet und destilliert. Die Bestrahlungen erfolgten unter Argon.

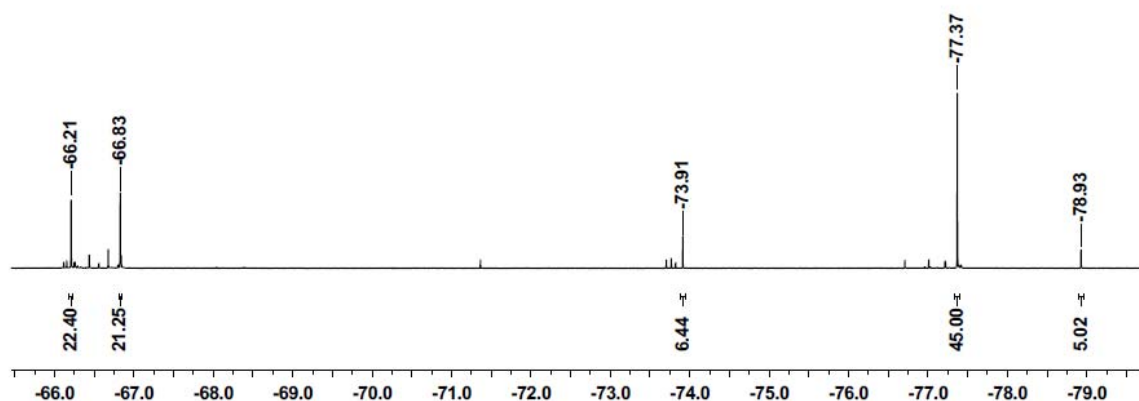


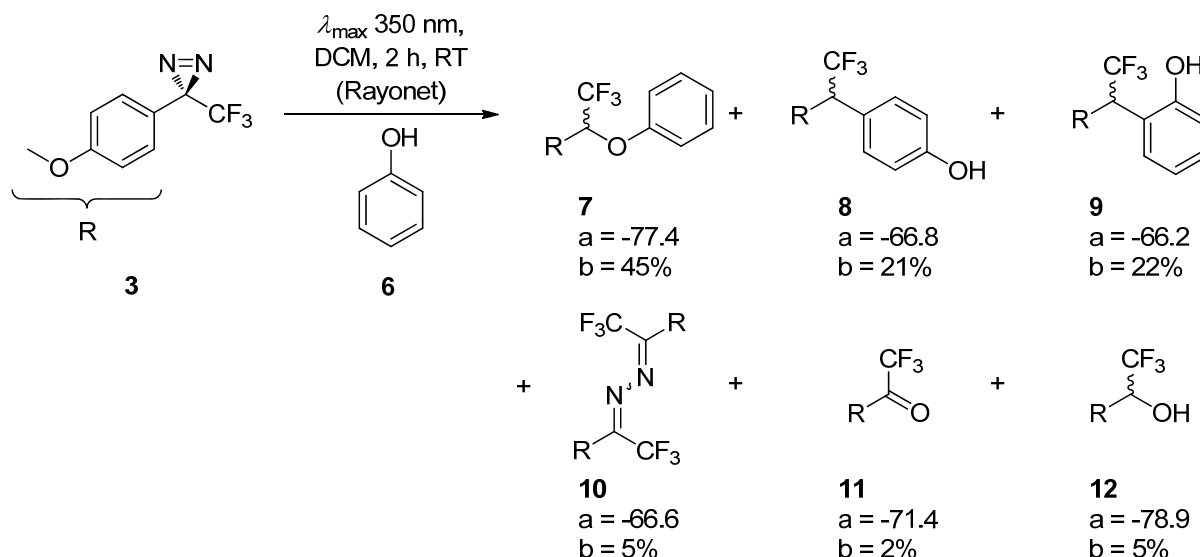
Abbildung 20: Ausschnitt eines typischen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums nach Bestrahlung des Diazirins **3** mit Phenol (**6**, 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Die zunächst durchgeführte Bestrahlung des Diazirins **3** ohne Reaktionspartner lieferte als Hauptprodukt das Azin **10** (39%, isoliert). Gleichzeitig wurde ein zweites Molekül im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum detektiert, welches eine Verschiebung von  $-57.9$  ppm aufwies und sich nicht isolieren ließ. Hier wurde erstmalig der große Nutzen der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Übersichtsspektren sichtbar. Obwohl die Verbindung nicht isoliert werden konnte, wurde ein charakteristisches NMR-Signal aufgezeichnet, welches es ermöglichte, Vergleiche der NMR-Verschiebung mit bekannten Verbindungen durchzuführen. Ein einzelnes basisliniengetrenntes  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal kann erheblich besser integriert werden als, oft überlappende,  $^1\text{H}$ -NMR-Signale. Desweiteren erleichtert die hohe NMR-Empfindlichkeit des Fluorkerns, im Vergleich zum Kohlenstoff, die Analytik. Neben diesem Vorteil ermöglichen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Übersichtsspektren, das Produktverhältnis direkt anhand der Integralverhältnisse zu bestimmen. Die im Folgenden diskutierten Produktverhältnisse beziehen sich, soweit nicht anders gekennzeichnet, immer auf die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren. Entsprechend Kapitel 4.3 wurde vermutet, dass es sich bei dieser Verbindung um die durch eine Isomerisierung aus dem Diazirin **3** gebildete Diazoverbindung **293** handeln könnte. Da es für diese Verbindung keine  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten gab, wurde sie auf bekanntem Wege synthetisiert<sup>[101]</sup> und so deren Identität bestätigt. Es konnte durch dieses Experiment gezeigt werden, dass die Verbindung **3** über die notwendige Photoaktivierbarkeit verfügt und somit für die folgenden Selektivitätsuntersuchungen verwendet werden konnte. Die erste Bestrahlung wurde mit Phenol als Reaktionspartner durchgeführt (s. Schema 33). Phenol bietet den Vorteil, dass es

[101] G. Diderich, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 2103-2112.



neben der Hydroxygruppe noch einen aromatischen Ring besitzt, der durch den +M-Effekt der Hydroxygruppe in *o*- und *p*-Position gegenüber der *m*-Position stark aktiviert ist und somit diese Positionen gegenüber Elektrophilen erhöhte Reaktivität aufweisen. Durch die Integration eines  $^{19}\text{F}$ -NMR-Übersichtsspektrums konnte das Verhältnis der Produkte bestimmt werden.

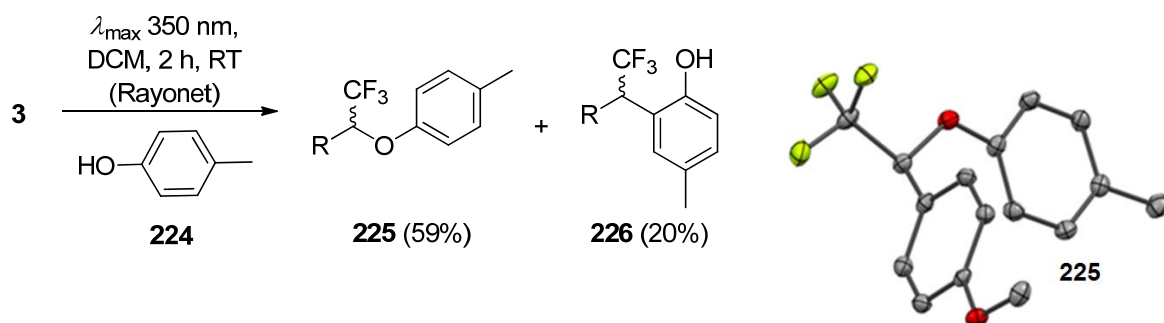


Schema 33: Bestrahlung von Diazirin **3** mit äquimolaren Mengen Phenol (a =  $\delta_{\text{F}}$ , b = Anteil der Verbindung im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum).

Im Anschluss wurden die Verbindungen chromatographisch voneinander getrennt und durch ein erneutes Aufnehmen von  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Reinverbindungen sowie einer vollständigen Charakterisierung ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR, MS, MS-HR, IR, UV) jedem Peak im Produktgemisch eine Verbindung zugeordnet. Es stellte sich heraus, dass es sich bei dem Hauptprodukt um das formale OH-Insertionsprodukt **7** (45%) handelte. Ungewöhnlich waren die beiden anderen Hauptprodukte (**8** + **9**), wobei es sich formal um CH-Insertionsprodukte des aromatischen Ringes handelte. Nur das *o*- (**9**, 22%) und das *p*-Produkt (**8**, 21%) wurden gebildet, nicht jedoch das *m*-Produkt. Es wurde folglich eine Selektivität gegenüber den elektronenreichen Positionen des Phenols beobachtet.

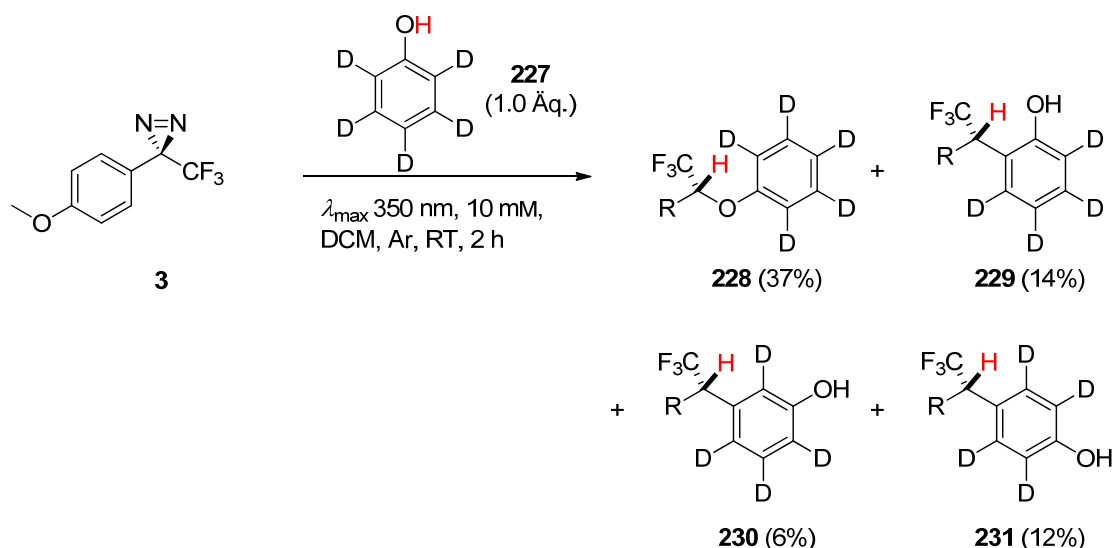
Es galt nun im folgenden Experiment mit dem Reaktionspartner *p*-Kresol (**224**) diesen Trend zu bestätigen (s.

Schema 34). In der Tat wurden in diesem Experiment zwei Hauptprodukte gebildet, der Ether **225** (59%) und das *o*-Substitutionsprodukt **226** (20%).



Schema 34: Bestrahlung von Diazirin **3** mit *p*-Kresol, rechts die Kristallstruktur von **225**.

Es gab keine Hinweise auf eine Reaktion mit der Methylgruppe, die, wäre ein Triplett-Carben beteiligt, ebenfalls hätte reagieren müssen. Es deutete sich an, dass die gebildeten Produkte den theoretischen Berechnungen entsprechend durch die Reaktion eines Singulettcarbens gebildet wurden. Jedoch war offen, ob es sich um einen konzertierten oder schrittweisen Mechanismus handelte. Bevor weitere Untersuchungen bezüglich der Reaktivität gegenüber komplexeren Reaktionspartnern unternommen wurden, galt es daher zunächst den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Dies sollte über Markierungsexperimente mit deuteriertem Phenol erfolgen. Dafür wurde ein Phenol synthetisiert, welches am Ring perdeuteriert war und nur an der C-H-aciden-Hydroxygruppe über ein Proton verfügte. Würde es sich um einen, wie vermutet, schrittweisen Reaktionsmechanismus eines nukleophilen Carbens handeln, sollte folgendes beobachtet werden:



Schema 35: Die Bestrahlung von Diazirin **3** mit [ $^2\text{H}_5$ ]-Phenol (**227**).

Durch eine zunächst stattfindende Protonierung des gebildeten Carbens würde ein Carbokation gebildet werden. Dieses Kation würde in der Folge mit den elektronenreichen Positionen des Phenols reagieren. Dabei würde nach einem Friedel-Crafts-

artigen Mechanismus Deuterium vom Aromaten abgespalten. Es würden nur Produkte erhalten werden, die in  $\alpha$ -Position zur  $\text{CF}_3$ -Gruppe, also in benzyli-scher Position, Protonen tragen.

Das entsprechende Bestrahlungsexperiment von Diazirin **3** mit  $[\text{}^2\text{H}_5]$ -Phenol (**227**) lieferte die in Schema 35 gezeigte Produktverteilung, wobei bestätigend zum postulierten Mechanismus kein Deuterium in benzyli-scher Position gefunden wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass perdeuteriertes Phenol zwar kommerziell erhältlich ist, jedoch nur zu relativ hohen Preisen (1.0 g = 74.10 €, Deutero GmbH, 27.12. 2013). Es könnte zwar relativ leicht  $\text{PhOH-}d_5$  (**227**) über einen H/D-Austausch in protischer Umgebung erreicht werden. Es wurde jedoch beschlossen,  $\text{PhOH-}d_5$  (**227**) selbstständig darzustellen. Dies gelingt über eine Pt/C-katalysierte Reaktion unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Ein Handschuh aus Kautschuk wurde präpariert (s. Schema 36). Durch den innenliegenden Deckel konnten so die benötigten Gase zugeführt werden und das Gefäß, bevor es in den Explosionsschutz geführt wurde, sicher verschlossen werden. So konnte das gewünschte deuterierte Phenol **227** mit einer Ausbeute von 78% erhalten werden. Die Synthese verwendet kein teures  $\text{D}_2$ -Gas. Die Gruppe um Sajiki beschäftigte sich umfangreich mit derartigen H/D-Austauschreaktionen.<sup>[102,103]</sup>

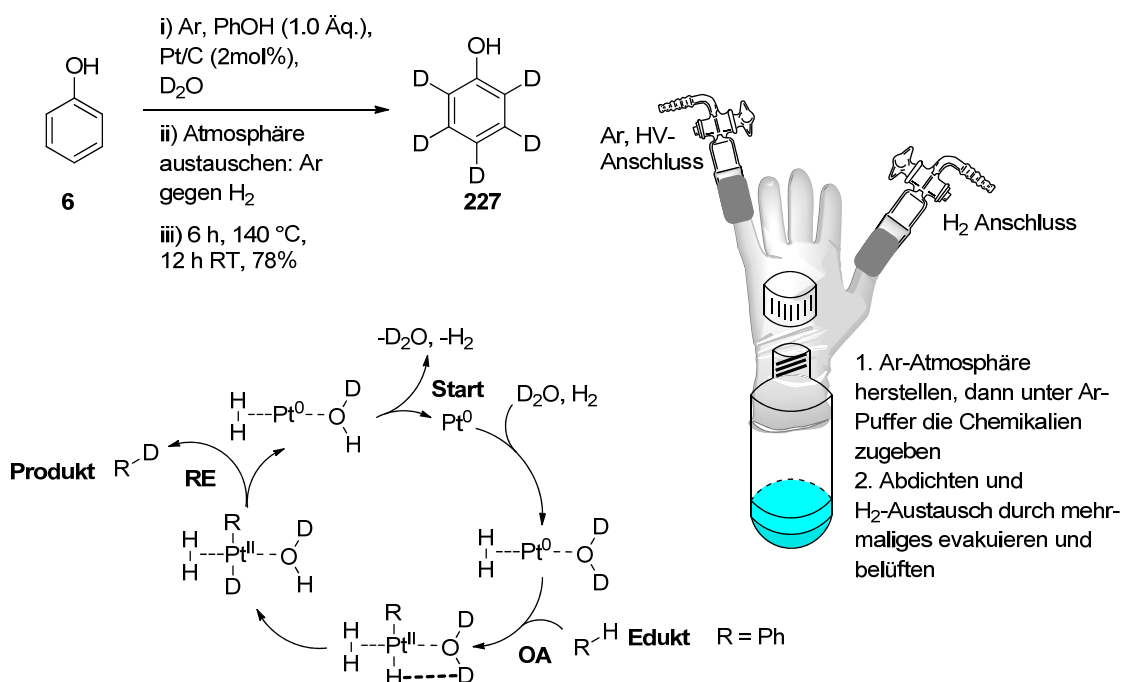
Der postulierte Mechanismus beschreibt die Aktivierung des Platins durch  $\text{H}_2$ . Ebenfalls koordiniert  $\text{D}_2\text{O}$  an das Metall. Im Anschluss dazu kommt es zu einer oxidativen Addition des Reagenzes an den Katalysator. Hierauf folgt der H/D-Austausch, woraufhin das Produkt durch reduktive Eliminierung abgespalten wird (s. Schema 36). Die Möglichkeit, dass *in situ* gebildetes  $\text{D}_2$  an der Reaktion beteiligt ist, schlossen die Autoren durch ein Experiment aus, indem sie zunächst das Platin,  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2$  30 min ohne Substrat reagieren ließen. Anschließend wurde die Lösung evakuiert, eine Ar-Atmosphäre geschaffen und das Reagenz zugegeben. Diese Reaktion lieferte ebenfalls das gewünschte Produkt, wenn auch mit einem etwas geringeren Deuterierungsgrad. Dem  $\text{H}_2$  wurde daher nur eine aktivierende Rolle zugesprochen, wobei durch ein weiteres Experiment gezeigt wurde, dass die Reaktion ohne  $\text{H}_2$  nicht abläuft.

---

[102] H. Esaki, F. Aoki, M. Umemura, M. Kato, T. Maegawa, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4052-4063.

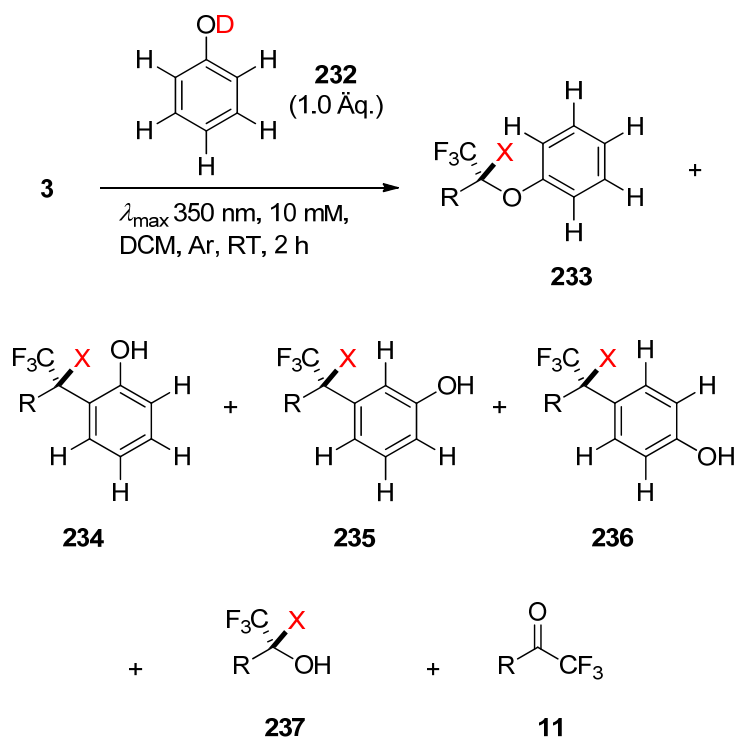
[103] H. Sajiki, N. Ito, H. Esaki, T. Maesawa, T. Maegawa, K. Hirota, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6995-6998.

Zur endgültigen Bestätigung des Reaktionsweges von Diazirin **3** wurde dieses auch mit  $[^2\text{H}_1]$ -Phenol (**232**) bestrahlt. Bei diesen Experimenten wurde entgegen den Erwartungen keine vollständige Deuterierung der benzyliischen Position erreicht (s. Schema 37). Wahrscheinlich ist für die gemischte Protonierung und Deuterierung ein Isotopeneffekt verantwortlich.



Schema 36: Die Darstellung von  $\text{PhOH-d}_5$  (**227**) nach dem von Sajiki postulierten Mechanismus.

Der von uns vorgeschlagene Mechanismus wird in zwei Reaktionspfade unterteilt, wobei zu Beginn nur der eine Kreislauf, welcher mit der Deuterierung des Carbens beginnt, beschriftet wird (von **A** aus roter Weg, Schema 38). Nachdem dieser Kreislauf entweder mit der Abspaltung eines Deuterons für den Fall einer Reaktion mit der phenolischen Hydroxygruppe bzw. mit der Abspaltung eines Protons (**B**, Schema 38) für die Reaktion mit dem aromatischen Ring endet, stehen entsprechend der Produktverteilung Deuterone und Protonen für die Reaktion mit einem Carben zur Verfügung. Das Verhältnis zwischen Produkten mit einem Proton in der benzyliischen Position überwiegt mit 1.1/1 leicht. Da zu Beginn der Reaktion prinzipiell 100% der gebildeten Carbene deuteriert werden könnten, offenbart sich zum einen, dass die Carbenbildung nicht schlagartig verläuft, zum anderen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Carbene in einem Bereich unterhalb diffusionskontrollierter Reaktionen liegen muss.



<b>X</b>	<b>234</b>	<b>235</b>	<b>236</b>	<b>10</b>	<b>233</b>	<b>237</b>	<b>11</b>
H	9.9	6.8	10.2	2.1	19.1	3.7	4.3
D	8.1	6.1	6.7	-	20.5	2.7	-
$\Sigma$ (%)	18.0	12.9	16.9	2.1	39.6	6.4	4.3

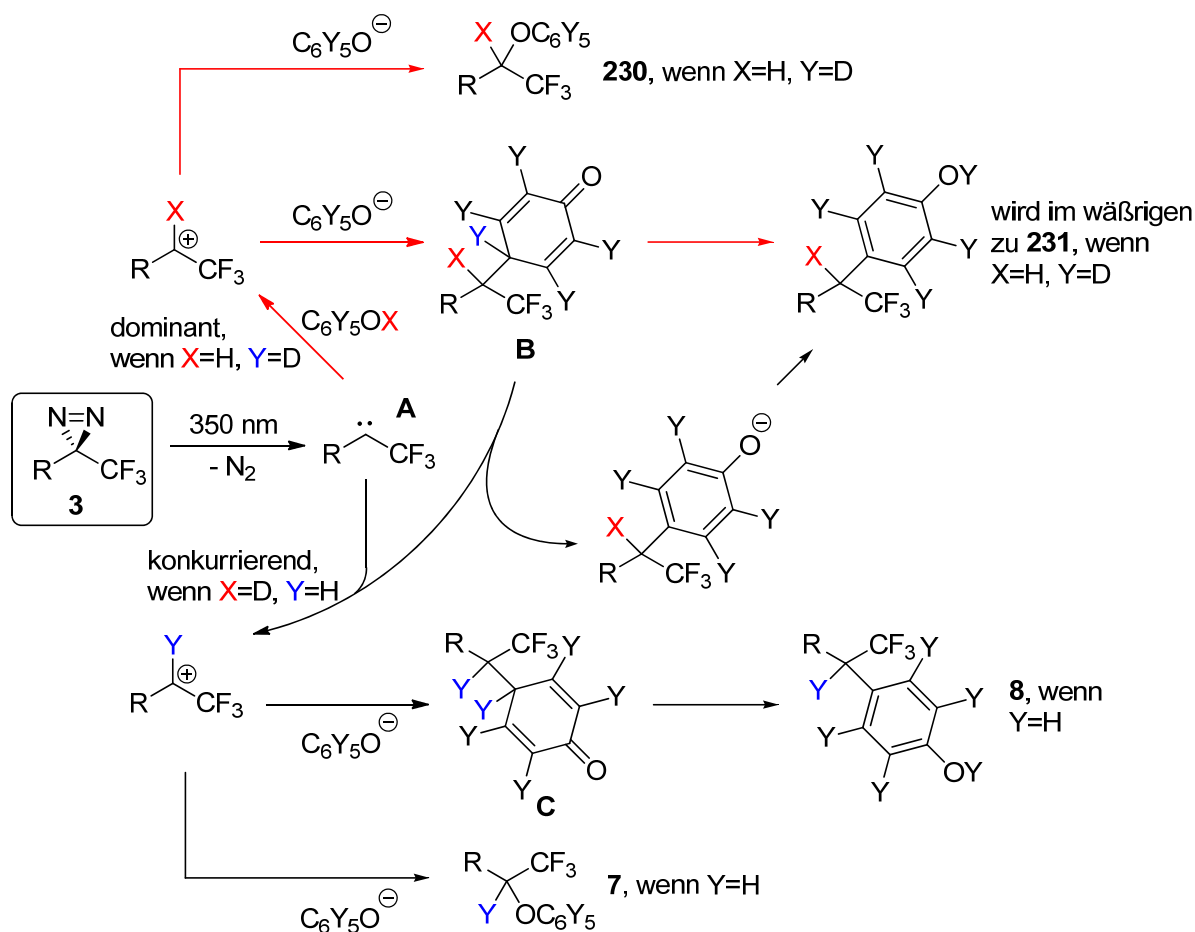
Schema 37: Die Bestrahlung von Diazirin **3** mit  $[^1\text{H}_2]$ -Phenol (**232**).

Für den Fall diffusionkontrollierter Reaktionen wäre die Geschwindigkeit mit der sich die Produkte bilden nur von der Häufigkeit mit der die Reaktionspartner aufeinandertreffen abhängig. Ein derartig ausgeprägter Isotopeneffekt (es wurde in reinem  $[^1\text{H}_2]$ -Phenol (**232**) bestrahlt, s. Schema 37) sollte in einem solchem Fall nicht beobachtet werden. Gleichzeitig folgt aus der Produktverteilung, dass nahezu alle freigesetzten Protonen auch reagieren, sodass es innerhalb der Reaktion einen Umschlagspunkt geben muss, ab dem mehr Protonen reagieren als Deuteronen. Diese Interpretationen stehen auch nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen des Experiments mit  $[^2\text{H}_5]$ -Phenol (**227**), da hier von Beginn an die schneller reagierenden Protonen zu Verfügung standen.

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung der Produkte wäre die schrittweise Weiterreaktion eines zunächst gebildeten Produktes, beispielsweise des Hydroxyaddukts **225** zum o-Ringaddukt **226**. Dieser Gedanke liegt nahe, da für

ähnliche Systeme derartige Umlagerungen beobachtet wurden,<sup>[104]</sup> wobei in diesen Fällen zusätzlich Säuren wie TFE (pKs (in H<sub>2</sub>O) = 12.4)<sup>[105]</sup> zugegen waren.

Es wurde deshalb der aus der Reaktion mit *p*-Kresol isolierte Ether **225** erneut bestrahlt, jedoch wurde die Bildung neuer Produkte nicht beobachtet. Es kann festgehalten werden, dass es sich bei dem verwendeten Diazirin **3** um eine Spezies handelt, die in der Lage ist ein basisches Carben zu bilden, welches in protischer Umgebung als Carbeniumionäquivalent reagiert.



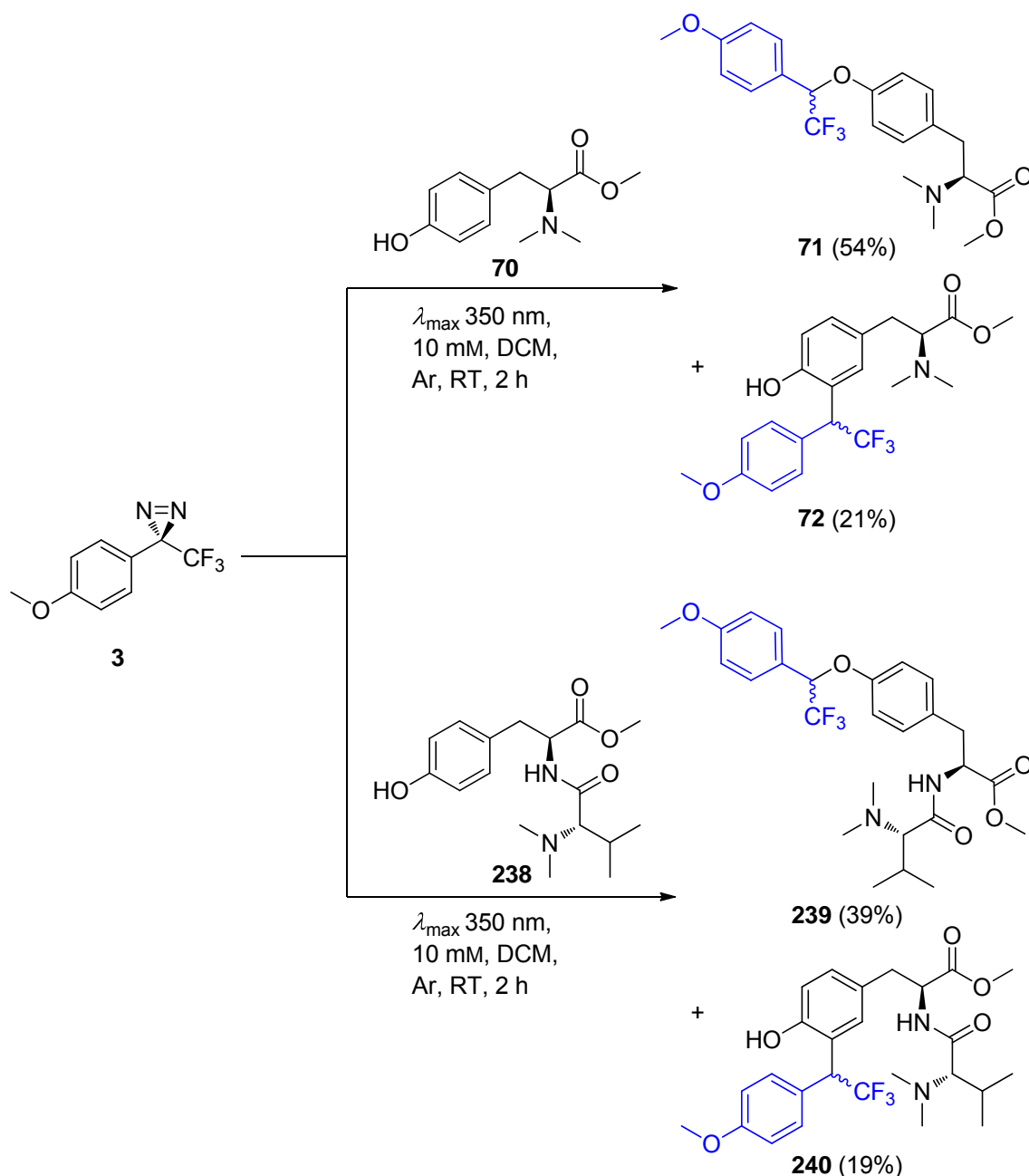
Schema 38: Vorgeschlagener Mechanismus zur Reaktion von Diazirin **3** mit Phenolen.

Wäre es möglich, die gewünschte und mit sehr einfachen Reaktionspartnern gezeigte Selektivität auf größere, komplexere und am besten in der Natur vorkommende Reaktionspartner zu übertragen, wäre dies ein wichtiger Teilschritt in Richtung selektiverer ablaufender Markierungsreaktionen. Es wurden deshalb zwei Aminosäurederivate als Reaktionspartner ausgewählt. Zunächst wurde der L-*N,N*-

[104] Y. Tsuji, M. M. Toteva, H. A. Garth, J. P. Richard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15455-15465.

[105] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 456-463.

Dimethyltyrosinmethylester **70** dargestellt und bestrahlt (s. Schema 39). Dieses Experiment lieferte einen 54%igen Umsatz zum Ether **71**, das C-benzylierte Produkt **72** wurde mit 21% erhalten.



Schema 39: Bestrahlungen von Diazirin **3** mit der Aminosäure **70** und dem Dipeptid **238**.

Somit wurde in diesem Experiment die Selektivität erfolgreich zugunsten der elektronenreichen Positionen des Reaktionspartners bestätigt, obwohl gegenüber **3** prinzipiell auch der Stickstoff der Aminosäure, als weiteres Nukleophil, sowie eine, in seiner Reaktivität gegenüber Carbenen dieses Typs unbekannte Estergruppe, zur Reaktion bereit standen. Da es sich wie bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben bei PAL-Reaktionspartnern oft um Proteine handelt, schien es für das weitere Vorgehen

sinnvoll, die Struktur eines Peptids auf sein einfachstes Strukturmotiv zu reduzieren und in Form des Dipeptids **238** (aus Val und Tyr) zu bestrahlen. Auch in diesem Experiment wurden die erwarteten Produkte in Form des Ethers **239** (39%) und des C-benzylierten Addukts **240** (19%) als Hauptprodukte erhalten.

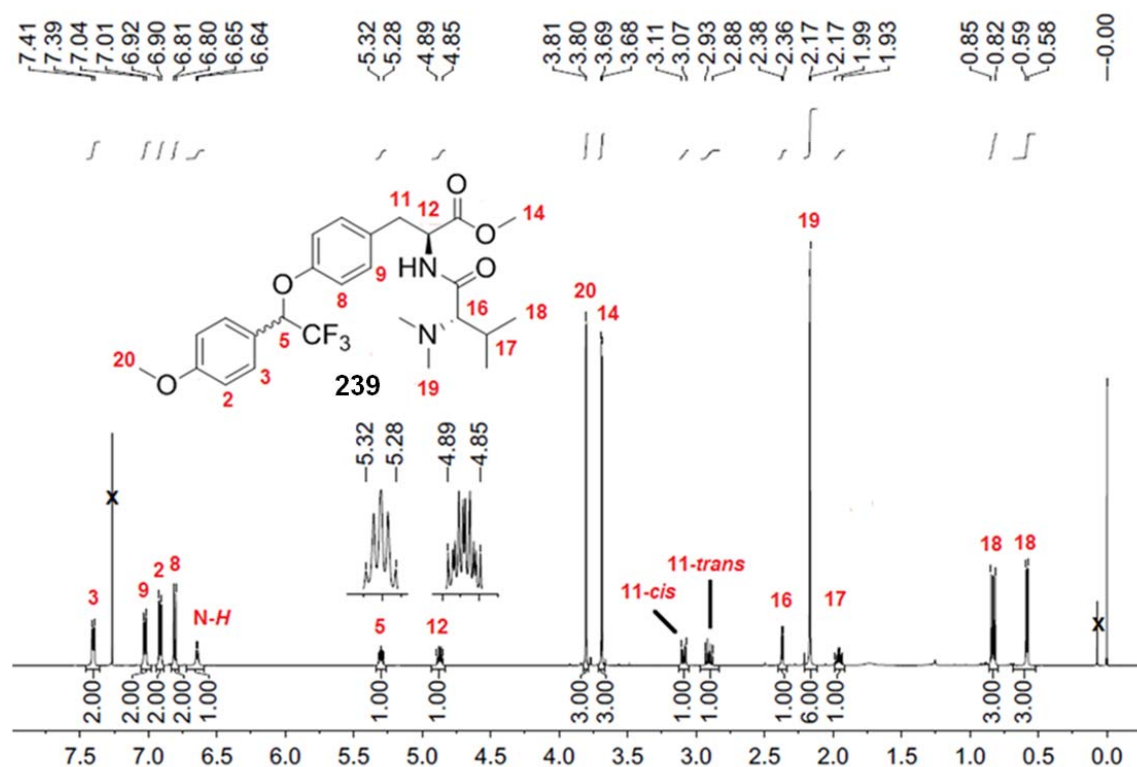


Abbildung 21:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des per HPLC isolierten Ethers **239** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Es ist also prinzipiell möglich, eine Selektivität gegenüber Aminosäureseitenketten zu erreichen, die besonders elektronenreich sind. Keines der Hauptprodukte wurde durch Reaktion mit der, in Peptiden allgegenwärtigen, Amidbindung gebildet. Besonders interessant wären weitere Untersuchungen, wie sich andere Aminosäuren mit elektronenreichen Gruppen, wie beispielsweise Lysin, Cystein oder Serin, zunächst im einzelnen und dann in Konkurrenz zueinander verhalten würden. Wasser und Sauerstoff sollten als Risikofaktoren wahrgenommen werden, da die Bildung der entsprechenden Addukte **11** und **12** in fast allen Experimenten beobachtet wurde, obwohl es sich in den bisher beschriebenen Experimenten immer um trockene und unter Schutzgas abgefüllte Lösungsmittel handelte. Das Lösungsmittel (DCM) wurde hierzu mehrere Stunden in Gegenwart von  $\text{CaH}_2$  unter Schutzgas refluxiert und in einen Schlenkkolben abgefüllt. Das Lösungsmittel wurde



anschließend in den ausgeheizten und unter Schutzgas befindlichen Aufbau überführt.

Das in diesem Kapitel für die Bestrahlungen verwendete Diazirin **3** könnte problemlos, z. B. etherverbrückt, an einem Wirkstoff angebracht werden, wobei jedoch damit gerechnet werden müsste, dass durch den veränderten sterischen Anspruch auch Einfluss auf die biologische Aktivität genommen würde.

## 5.2 Arbeiten zur Synthese eines Photophenylalanins II (14)

Nachdem bisher gezeigt wurde, dass eine *p*-ständige Methoxygruppe in der Lage ist, den Spingrundzustand von Triplett, für das unsubstituierte Phenyl(trifluormethyl)carben (**213**), zu Singulett zu ändern (**216**) und die beschriebenen Experimente zeigten, dass mit Singulettcarbenen regioselektiv Reaktionsprodukte erzeugt werden können, sollte der PAL-Baustein **216** oder etwas vergleichbar reagierendes in eine biologisch aktive Struktur eingebaut werden. Hier bot sich die Anlehnung an das schon länger bekannte L-Photophenylalanin I (**13**) an.<sup>[33,35]</sup> Photoaktivierbare Aminosäuren besitzen den Vorteil, dass sie als Bausteine von Peptiden und Proteinen ein sehr großes Spektrum an verschiedensten Molekülen mit einer photoaktivierbaren Einheit ausrüsten könnten.

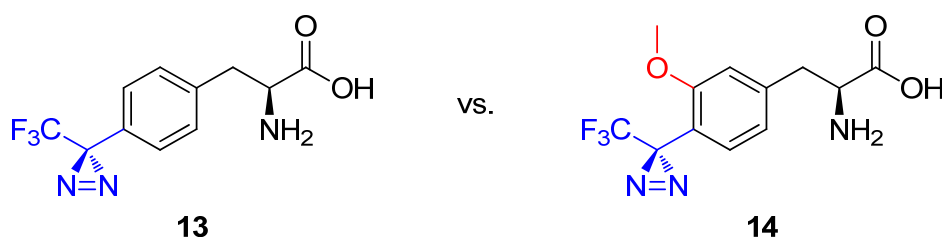


Abbildung 22: Links das bekannte L-Photophenylalanin I (**13**) und rechts die Struktur eines möglichen "L-Photophenylalanins II" (**14**).

Nachdem die Ergebnisse durch unsere und Sheridans<sup>[100]</sup> Rechnungen bezüglich der *p*- bzw. *m*-methoxysubstituierten Carbene **215** und **216** ergaben, dass eine Singulettstabilisierung im Falle der *p*-Substitution erfolgt, könnte der den Singulettzustand absenkende Effekt durch die +M-Gruppe in *p*-Position mit großer Wahrscheinlichkeit auch durch eine *o*-Substitution hervorgerufen werden. Daneben war ein 4-Methyl-2-*p*-methoxyphenyldiazirin bislang nicht beschrieben und ein interessantes Synthesziel.

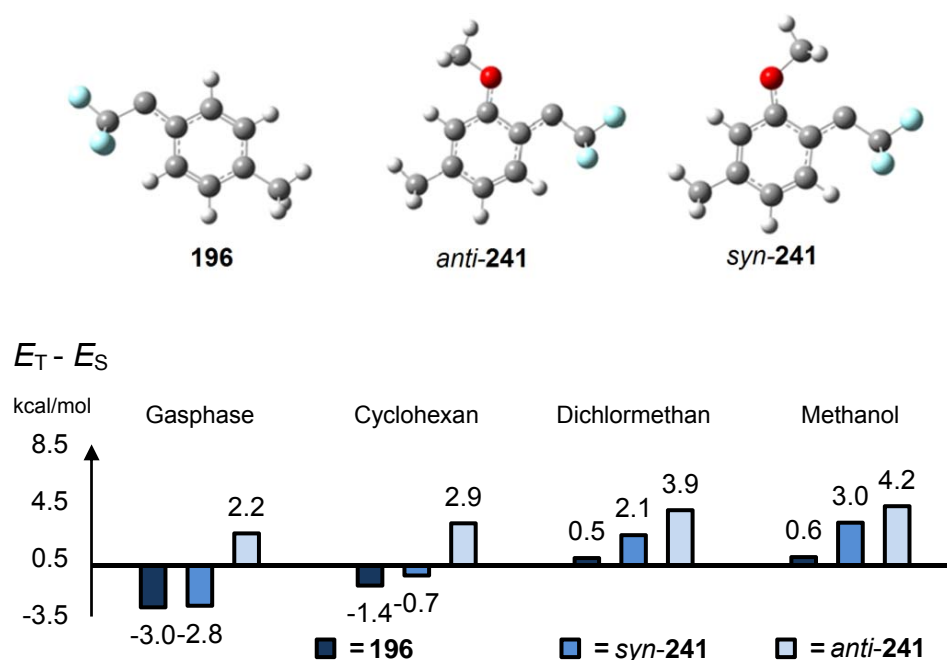


Abbildung 23: Die berechnete Stabilisierung des Singulettzustandes der oben gezeigten Moleküle und Konformere (positive Werte = Singulettstabilisierung, B3LYP/6-311G(2d,2p)).

Es wurden folglich simplifizierte Analoga des Photophenylalanincarbens **196** und einer zusätzlich in *o*-Position mit einer Methoxygruppe substituierten Variante (*syn*-**241** und *anti*-**241**) berechnet. Die Rechnungen wurden, wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, zunächst in der Gasphase und anschließend mit Lösungsmittelleffekten steigender Polarität durchgeführt und ergaben folgendes Bild:

Das *p*-methylsubstituierte Carben **196** zeigte eine Triplettstabilisierung von 3.0 kcal/mol in der Gasphase. Wurden Lösungsmittelleffekte simuliert, konnte eine leichte Stabilisierung des Singulettzustandes beobachtet werden. Sollte eine derart geringe Stabilisierung in der Realität eintreten, wäre ein Gemisch aus Singulett- und Triplettprodukten zu erwarten. In keinem Fall wäre jedoch für **196** mit der Bildung reiner Singulettcarben-Produkte zu rechnen. Auch frühere Untersuchungen des Carbens **196** hatten ergeben, dass es als Triplettcarben im Grundzustand vorliegen sollte, jedoch ebenfalls in der Lage ist als Singulettcarben zu reagieren, wenn entsprechende Reaktionspartner vorliegen (s. Schema 29). Komplexer stellte sich die Situation für das *o*-Methoxyanalogon **241** dar. Hier war bereits die Suche nach dem Konformer mit der geringsten Energie in den beiden gegebenen Multiplizitäten schwierig. Während *anti*-**241** bevorzugt im Triplettzustand vorliegt, wird *syn*-**241** als Singulettcarben in seiner stabilsten Form berechnet. Dabei sind die absoluten Energien der Minima von <sup>3</sup>*anti*-**241** und <sup>1</sup>*syn*-**241** in der Gasphase fast identisch.

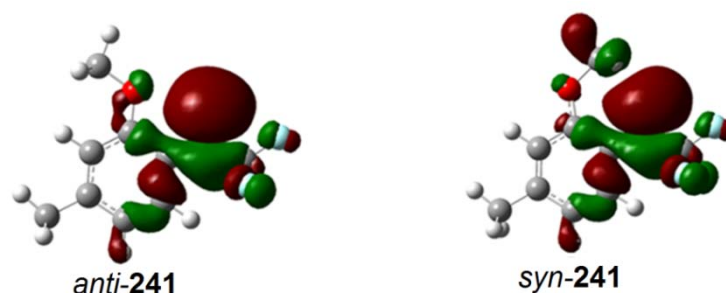
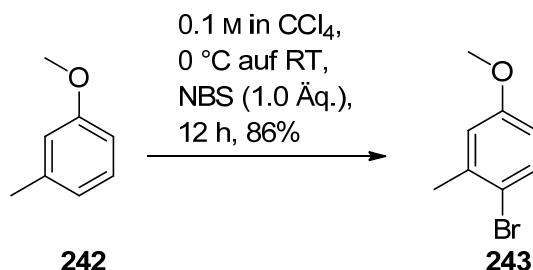


Abbildung 24: HOMOs von Singulett *anti*-**241** (links) und *syn*-**241** (rechts).

Es ist in beiden Fällen die Beteiligung des  $\sigma^2$ -Orbitals<sup>[106]</sup> am HOMO zu erkennen. Auch eine Vergrößerung des C-C-O-Winkels (*anti* = 118°, *syn* = 128°) für *syn*-**241** ist zu erkennen, welches vermuten lässt, dass sterische Effekte die absolute Energie des Konformers stark beeinflussen (s. Abbildung 24). Es ist denkbar, dass der Triplettzustand von *anti*-**241** eine Stabilisierung gegenüber *syn*-**241** erfährt, da der C-C-CF<sub>3</sub> Winkel größer wird und somit die Entfernung zur Methylgruppe kleiner. Die Lösungsmittelleffekte wirken sich stärker auf *anti*-**241** aus als auf *syn*-**241**, was dazu führt, dass in Dichlormethan eine Singulettstabilisierung von 3.0 kcal/mol berechnet wird (Mesomerieeffekte). Etwas schwieriger ist zu erklären, dass *syn*-**241** in allen Lösungsmitteln als Singulettcarben berechnet wurde. Möglicherweise ist auch hier ein sterischer Grund verantwortlich, der einen optimalen C-C-CF<sub>3</sub> Winkel im Triplettfall verhindert. Es konnte, trotz Schwierigkeiten bei der Berechnung, für *syn*-**241** und *anti*-**241** in polaren Lösungsmitteln eine größere Singulettstabilisierung als für **196** berechnet werden. Aus theoretischer Sicht kann somit gefolgert werden, dass nach Synthese eines *o*-Methoxyphotophenylalanins (**14**) regioselektivere PAL-Experimente, im Vergleich zum bekannten Photophenylalanin I (**13**), zu erwarten wären. Die Synthese der entsprechenden Trifluormethylketone (hier **22**) unter Verwendung des Amids **58** verlief oft mit geringer Ausbeute. Die Synthese des Ketons **22** wurde deshalb an die des später beschriebenen Ketons **276** angelehnt. In diesen Fall wurde anstelle von *N*-Trifluoracetylperidin (**58**) Trifluor-essigsäureethylester (**278**) als Elektrophil verwendet. Die Stufen ausgehend vom Trifluormethylketon **22** bis zum bromierten Diazirin **27** sollten in enger Anlehnung an die Arbeiten von Nassal<sup>[33]</sup> durchgeführt werden. Die Darstellung des Ketons **22** sollte durch direkte Bromierung von 3-Methylanisol **242** mit NBS erfolgen, wobei das zu erwartende Produktgemisch anschließend getrennt werden sollte. Falls dieses

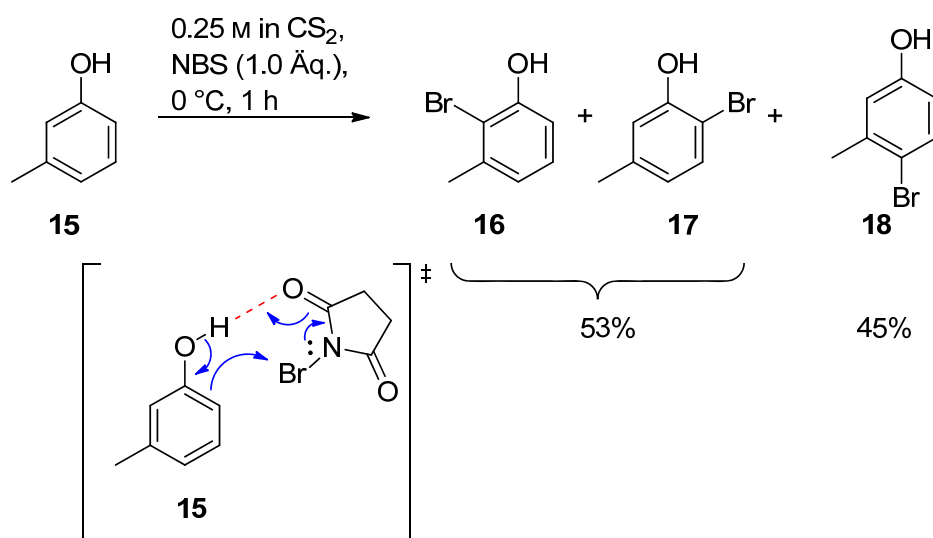
[106] Die in diesem Fall gültige Definition des  $\sigma^2$ -Orbitals wird in Kapitel 4.2 beschrieben.

nicht möglich wäre, sollte die Mischung zu den entsprechenden Ketonen, über einen Halogen/Metallaustausch mit anschließender Umsetzung mit dem Elektrophil, umgesetzt werden. Es ließ sich jedoch eine selektive *p*-Bromierung erwarten, welche auch bestätigt wurde (**243**, s. Schema 40).<sup>[107]</sup>



Schema 40: Die Bromierung von 3-Methylanisol (**242**) in *p*-Position.<sup>[107]</sup>

Somit wurde es notwendig, die Synthese um eine Stufe zu verlängern. Es war hierzu bereits ein Beispiel bekannt, in welchem durch die Umsetzung von 3-Methylphenol (**15**) mit NBS in CS<sub>2</sub> ein Gemisch der möglichen *o*- und *p*-Regioisomere erzielt werden konnte.<sup>[108]</sup> Aus diesem Gemisch sollte eine 60%ige Ausbeute des Gemischs der beiden möglichen *o*-Isomere erzielt werden, welches mit Dimethylsulfat methyliert und anschließend zu den Ketonen **21** und **22** umgesetzt werden sollte. Entsprechend wurde das Phenol **15** mit NBS bromiert und das Gemisch aus *o*-Isomeren mit einer Ausbeute von 53% erhalten.

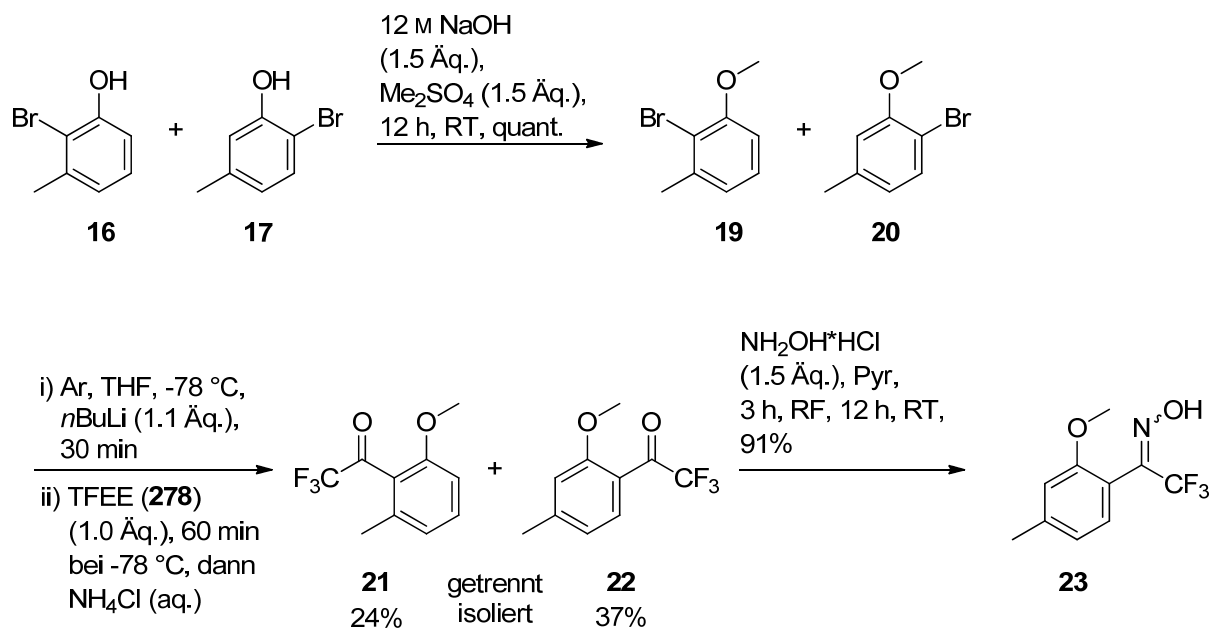


Schema 41: Bromierung von Phenol **15** mit NBS.

[107] M. C. Carreño, J. L. G. Ruano, G. Sanz, M. A. Toledo, A. Urbano, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5328-5331.

[108] M. C. Carreño, J. L. G. Ruano, G. Sanz, M. A. Toledo, A. Urbano, *Synlett* **1997**, 1241-1242.

Die bevorzugte Bromierung der sterisch anspruchsvollen *o*-Positionen durch diese Kombination wird dadurch erklärt, dass durch die geringen Wechselwirkungen des Edukts **15** und NBS mit dem apolaren Lösungsmittel CS<sub>2</sub> über eine Wasserstoffbrücke eine Koordinierung des NBS an das Phenol erfolgen kann, welche den dirigierenden Effekt bewirkt (s. Schema 41). Die folgende Umsetzung des Gemischs zu den gewünschten Ethern **19** und **20** verlief quantitativ (s. Schema 42).



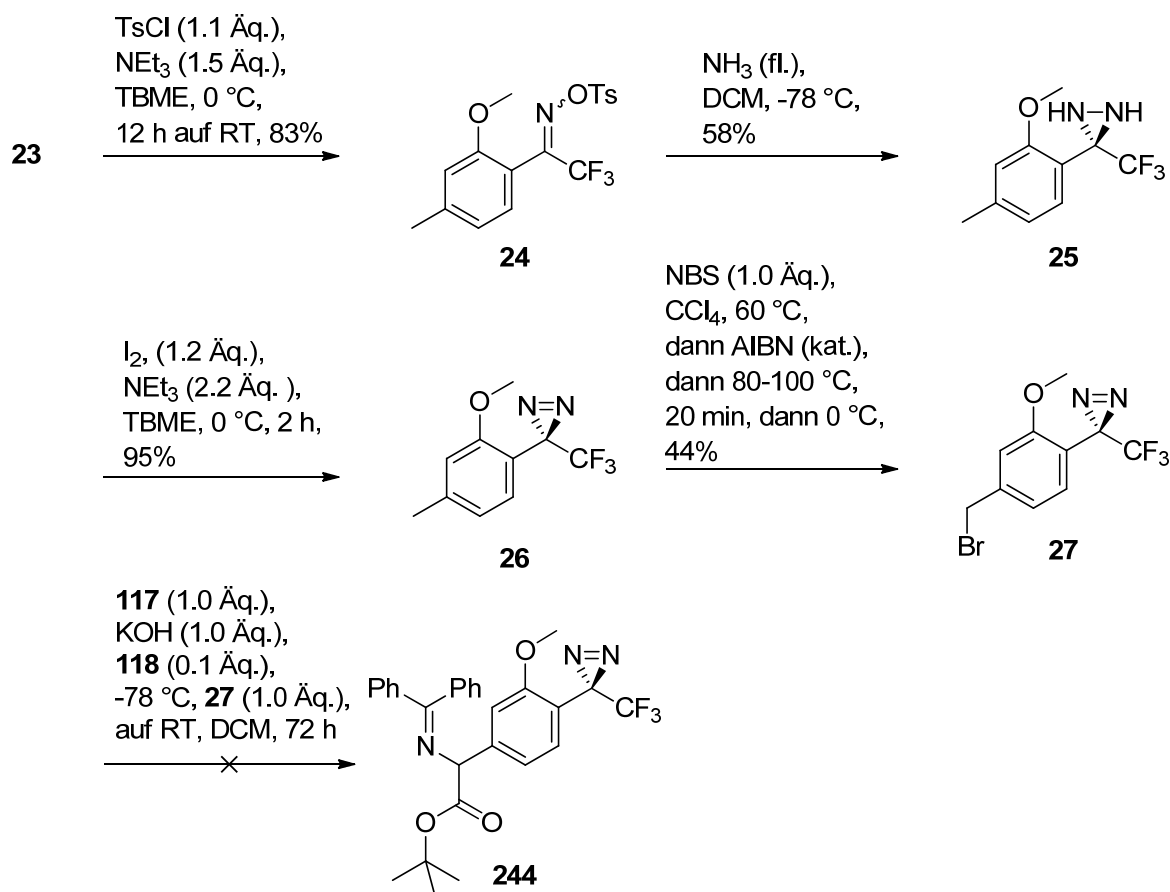
Schema 42: Darstellung des Oxims **23** aus dem Gemisch der Phenole **21** und **22**.

Da eine Trennung des Gemisches noch nicht möglich war, wurde das Gemisch mit *n*BuLi, gefolgt von Trifluoressigsäureethylester (**278**), umgesetzt. Die Umsetzung halogenierter Aromaten mit Elektrophilen über einen Halogenmetalaustausch ist auf verschiedenen Wegen möglich, und auch die Wahl des eingesetzten Elektrophils spielt eine entscheidende Rolle.<sup>[109,110,111,91]</sup> Die Wahl fiel in diesem Fall auf die genannte Variante, weil im Verlauf dieser Arbeit im Vergleich zur Grignardvariante bei vergleichbaren Reaktionen (s. Kapitel 5.6) bessere Ausbeuten erzielt werden konnten.

[109] D. Riber, M. Venkataramana, S. Sanyal, T. Duvold, *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 1503-1505.

[110] M. Pomares, F. S.-Ferrando, A. Virgili, A. A.-Larena, J. F. Piniella, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 753-758.

[111] H. A. Schenck, P. W. Lenkowski, I. C. Mukherjee, S.-H. Ko, J. P. Stables, M. K. Patel, M. L. Brown, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, 12, 979-993.



Schema 43: Synthese des Diazirins **27**, welches zur geschützten Aminosäure **244** umgesetzt werden sollte.

Auch das zuvor oft verwendete (Trifluormethyl)(piperidinyI)amid (**58**) zeigte im Vergleich zum verwendeten Ester **278** eine geringere Reaktivität. Eine weitere Veränderung zum allgemeinen Vorgehen im Vergleich zur Literatur besteht im Weglassen des Erwärmens im Anschluss an die Zugabe von *n*BuLi. In der Regel wird durch eine kurzzeitige Erwärmung ein kompletter Halogen/Metallaustausch erwartet. Wie in Kapitel 5.6 beschrieben wird, gelingt die Synthese des zwar schwieriger synthetisierbaren, aber in der Grundstruktur ähnlichen 2-(1,3,5-Triethylbenzol)trifluormethylketons (**272**) am besten, wenn die Temperatur während der gesamten Reaktion bei konstant -78 °C gehalten wird, da andernfalls immer eine nicht geringe Menge an Nebenprodukten gebildet wird. Um den Umsatz der einzelnen Teilreaktionen zu kontrollieren, wurden kleine Mengen der Reaktionslösung in gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (aq.) gegeben und mit einer für eine GC-Messung ausreichenden Menge TBME oder EtOAc ausgeschüttelt. Bei einem vollständigen Halogen/Metallaustausch wird das Verschwinden des Eduktpeaks beobachtet. In diesem Fall wird der dehalogenierte Baustein zurückerhalten und

kann, falls vorhanden, mit dem Edukt der vorangegangenen Halogenierungsreaktion koinjiziert werden.

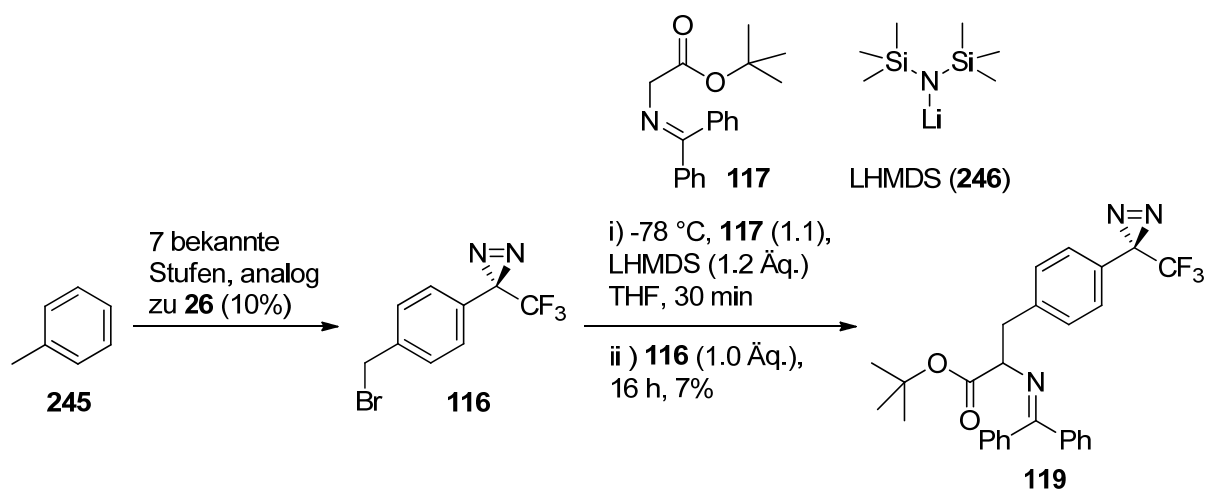
Für den zweiten Teil der Reaktion durften für einen vollständigen Umsatz folglich weder das halogenierte Edukt noch der defunktionalisierte Baustein, sondern nur ein neuer Peak beobachtet werden. Die Reaktion wurde wie beschrieben durchgeführt und kontrolliert und so mit einer Gesamtausbeute von 61% ein Gemisch der beiden isomeren, durch Säulenchromatographie an Kieselgel trennbaren Ketone **21** (24%) und **22** (37%) erhalten.

Ausgehend von diesem Baustein konnte das Keton **22** nach einer bekannten vierstufigen Syntheseroute mit einer Gesamtausbeute von 42% zum Diazirin **26** umgesetzt werden. Die Bromierung wurde der Vorschrift von Nassal entsprechend unter Wohl-Ziegler-Bedingungen<sup>[33]</sup> durchgeführt und das bromierte Diazirin **27** mit einer Ausbeute von 44% erhalten.

Anschließend sollte das Benzylbromid **27** zur geschützten Aminosäure **244** umgesetzt werden (s. Schema 43). Die ursprünglich von Nassal vorgestellte vierstufige Synthese startet mit der basischen Umsetzung von Diethylacetamidomalonat, gefolgt von einer doppelten Verseifung und einer durch Wärme induzierte Decarboxylierung. Durch Deacetylierung mit Acylase (*Aspergillus*) wurde anschließend PhotoPhe I (**13**) erhalten. Im Vergleich zur 2006 von Hatanaka et al. vorgestellten Syntheseroute<sup>[35]</sup> schien dieses Vorgehen nicht mehr zeitgemäß, da diese durch die Verwendung chiraler Katalysatoren auch stereoselektiv durchgeführt werden kann.

Daher wurde in dichter Anlehnung an Hatanakas Vorschrift das Glycinat **117** in DCM gelöst und mit KOH (1.0 Äq.) 30 min umgesetzt und anschließend der chirale Katalysator **118** (0.1 Äq.) zugegeben. Im Anschluss wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und das Benzylbromid **27** (1.0 Äq.) in DCM zugetropft. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, jedoch konnte auch nach 72 h Rühren bei Raumtemperatur kein Umsatz zur erwarteten, geschützten Aminosäure **244** beobachtet werden. Auch ein analoger Versuch, der ohne asymmetrische Induktion, in THF mit KO<sup>t</sup>Bu durchgeführt wurde, lieferte keine positiven Ergebnisse. Um nicht noch mehr der wertvollen Substanz zu verlieren, wurde beschlossen, das bekannte unsubstituierte Benzylbromid **116** zu synthetisieren und weitere Versuche zur entsprechenden C-C-Kupplung zu unternehmen. Nachdem die Synthese von **116** erfolgreich mit einer Ausbeute von 10% über sieben lineare Stufen durchgeführt

wurde, konnte diese Verbindung mit LHMDs (**246**) als Base in THF erfolgreich zum geschützten PhotoPhe I (**119**) gekuppelt werden, obwohl die Ausbeute mit 7% weit entfernt von der zu erwartenden lag.



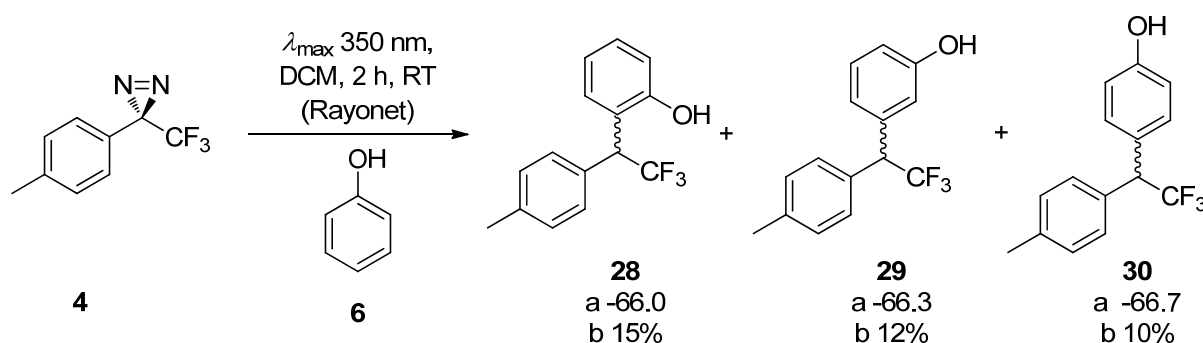
Schema 44: Die Darstellung der geschützten Variante von *rac*-Photophenylalanin I **119**.<sup>[33]</sup>

Trotz der negativen Ergebnisse aus der Reaktion von Bromid **116** wurde versucht, das methoxysubstituierte Benzylbromid **27** ebenfalls mit LHMDs (**246**) als Base zu kuppeln. Doch auch in diesem Versuch konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden. Auffällig ist, dass auch die Ausbeute der Aminosäure **119** ohne Methoxygruppe im Vergleich zur Literatur, bei einer recht simplen Reaktionsführung, viel zu gering ausfiel. Das *tert*-Butylglycinatbenzophenonimin (**117**), welches in jeder Reaktion eingesetzt und in unserer Gruppe dargestellt wurde, könnte entscheidend verunreinigt gewesen sein, obwohl zumindest per <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie keine Verunreinigungen feststellbar waren. Es sollte also bei einer möglichen Wiederaufnahme dieses Projekts nicht darauf verzichtet werden das teure Glycinat (25 g = 817.90 € am 25.09.2013 bei TCI) zu erwerben und zunächst einige Testexperimente mit günstigem Benzylbromid durchzuführen. An dieser Stelle wurde dieses Syntheseprojekt eingestellt, da durch die Synthese des bromierten Diazirins **26** die prinzipielle Darstellbarkeit eines Photophenylalanins II (**14**) belegt wurde. Es sollten der Kupplungsschritt sowie die folgende Entschützung besser als eigenständige Projekte behandelt werden.

Da noch ausreichend 3-(*p*-Tolyl)-3-(trifluormethyl)-3*H*-diazirin (**4**) vorhanden war, wurde beschlossen, ein Bestrahlungsexperiment durchzuführen, um den berechneten Triplett-Grundzustand zu bestätigen (s. Schema 45). Diazirin **4** wurde in Gegenwart von Phenol (**6**) bestrahlt und das Produktgemisch, wie in Kapitel 5.1



beschrieben, vermessen und getrennt. Als problematisch erwies sich die extrem hohe Flüchtigkeit der erhaltenden Verbindungen, denn wie im HPLC-Elutionsprofil (s. Abbildung 25) dieses Experiments zu sehen ist, konnten fast alle Verbindungen ausreichend voneinander getrennt werden (HPLC: RP18, 5  $\mu$ m, 4.6 mL/min, MeOH/H<sub>2</sub>O = 5/1).



Schema 45: Durch das Bestrahlungsexperiment von Diazirin **4** mit Phenol (**6**) konnte gezeigt werden, dass in diesem Fall keine Regioselektivität der Carbenreaktionen vorlag (a =  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemische Verschiebung, b = Anteil am  $^{19}\text{F}$ -NMR-Gesamtintegral).

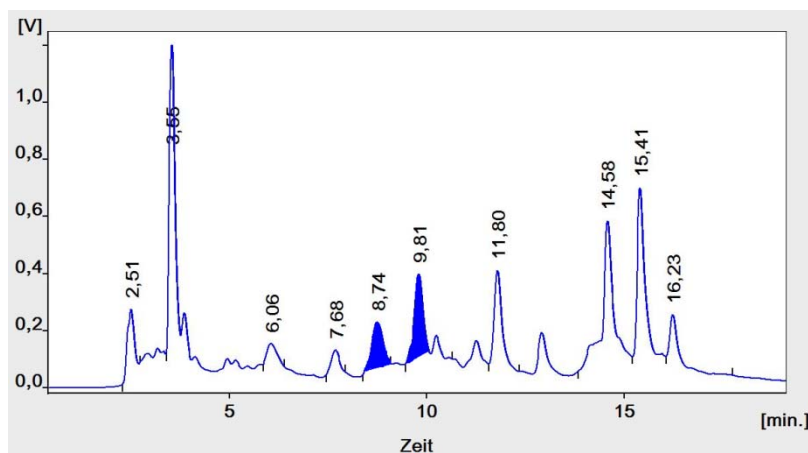


Abbildung 25: HPLC-Elutionsprofil der Bestrahlungsreaktion von Diazirin **4** mit Phenol (**6**, der gesammelte und charakterisierte Bereich wurde blau ausgefüllt).

Die Entfernung des wässrigen Lösungsmittels unter stark vermindertem Druck führte jedoch dazu, dass lediglich zwei Fraktionen charakterisiert werden konnten. Es handelte sich um die für den Beweis der nicht vorhandenen Chemoselektivität notwendigen Ringinsertionsprodukte (**28-30**). Das *o*-Produkt **28** konnte rein isoliert werden (15%), wohingegen das *m*- und *p*-Produkt (**29** (12%) + **30** (10%)) als untrennbares Gemisch mit identischer Retentionszeit erhalten wurden. Die charakteristischen chemischen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen ermöglichten eine genaue Zuordnung der isolierten Verbindungen. In Abbildung 26 ist in der Vergrößerung des

Ausschnitts des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums zu erkennen, dass es sich um die im Übersichtsspektrum zu sehenden Peaks handelt.

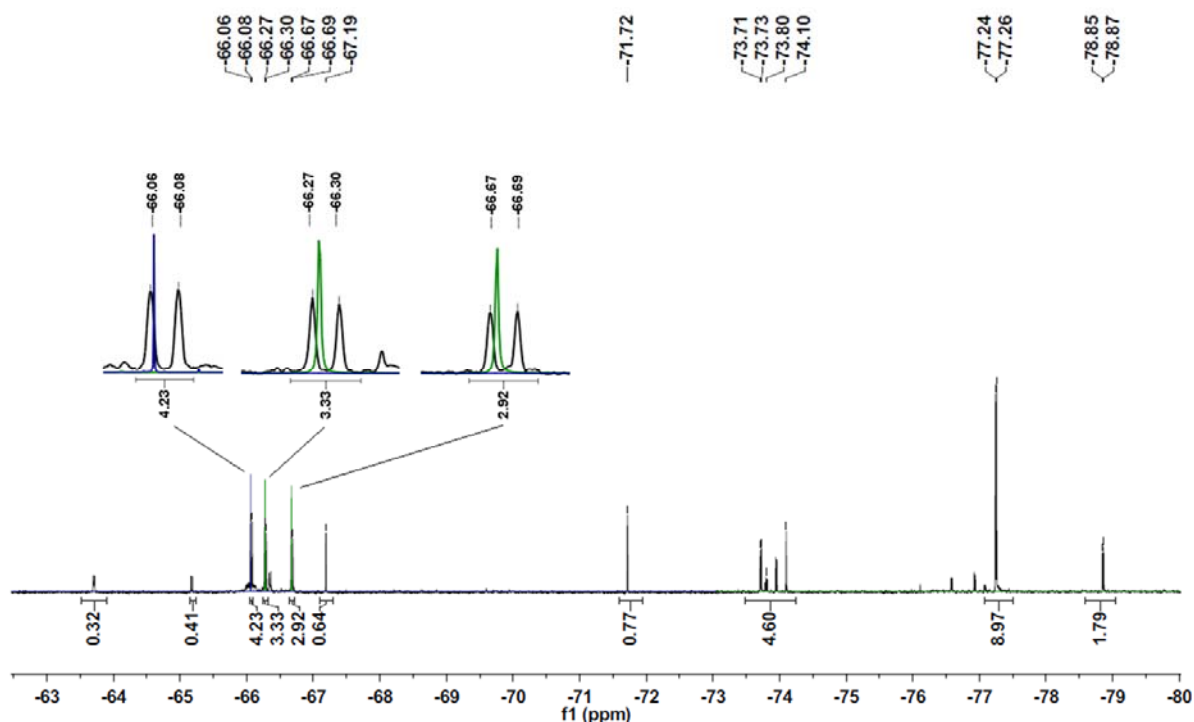
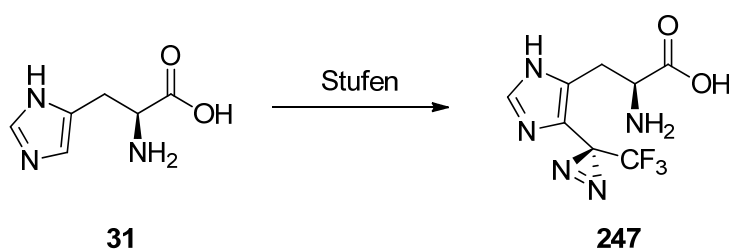


Abbildung 26:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Übersichtsspektrum der Bestrahlung von Diazirin **4** mit Phenol (**6**). Das schwarz gezeigte Übersichtsspektrum wurde  $^{19}\text{F}$ - $^1\text{H}$  gekoppelt gemessen, daher werden für die Addukte **28-30**, in diesem Fall  $^2J_{\text{FH}}$ , beobachtet (blau: **28**, grün: **29** und **30**, 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Es wurde das Substitutionsmuster für jede der drei Verbindungen bestimmt. Das *m*-Produkt **29** ( $\delta_{\text{F}} = -66.3 \text{ ppm}$  (12%)), welches in dieser Größenordnung nur durch die Reaktion mit einem Triplettcarben, über einen radikalischen Mechanismus, erzeugt werden kann, konnte durch 2D-NMR-Experimente eindeutig charakterisiert werden. Es ist anzumerken, dass bei Bestrahlungen von Diazirin **3** mit Phenol (**6**) die Bildung des entsprechenden *m*-Phenol-Adduktes nicht beobachtet wurde. Somit konnten die Schlussfolgerungen der Experimente mit Diazirin **3** bestätigt werden, dass Singulettcarbene besser dazu in der Lage sind, regioselektiv mit phenolischen Systemen zu reagieren.

### 5.3 Arbeiten zur Synthese halogenierter L-Histidinderivate als Ausgangspunkt für photoaktivierbare Modifikationen

Wie gezeigt wurde, sind einige photoaktivierbare Aminosäureanaloga bereits synthetisiert worden (s. Kapitel 3.1.2). Diese Reihe könnte durch ein Histidinderivat sinnvoll ergänzt werden. In Analogie zum bekannten Photophenylalanin I (**13**) wurde es für sinnvoll gehalten, die photoaktivierbare Einheit ebenfalls am aromatischen Ring zu installieren, um von dessen Stabilität, aber auch von der Abwesenheit eines  $\alpha$ -H Atoms, zu profitieren. Es wurde beschlossen, nach Möglichkeiten zu suchen, die Diazirinyleinheit auf chemischem Weg in ein vorhandenes L-Histidin (**31**) einzubauen und nicht den Aminosäurekörper, wie für Photophenylalanin II (**14**) beschrieben, selbst aufzubauen.



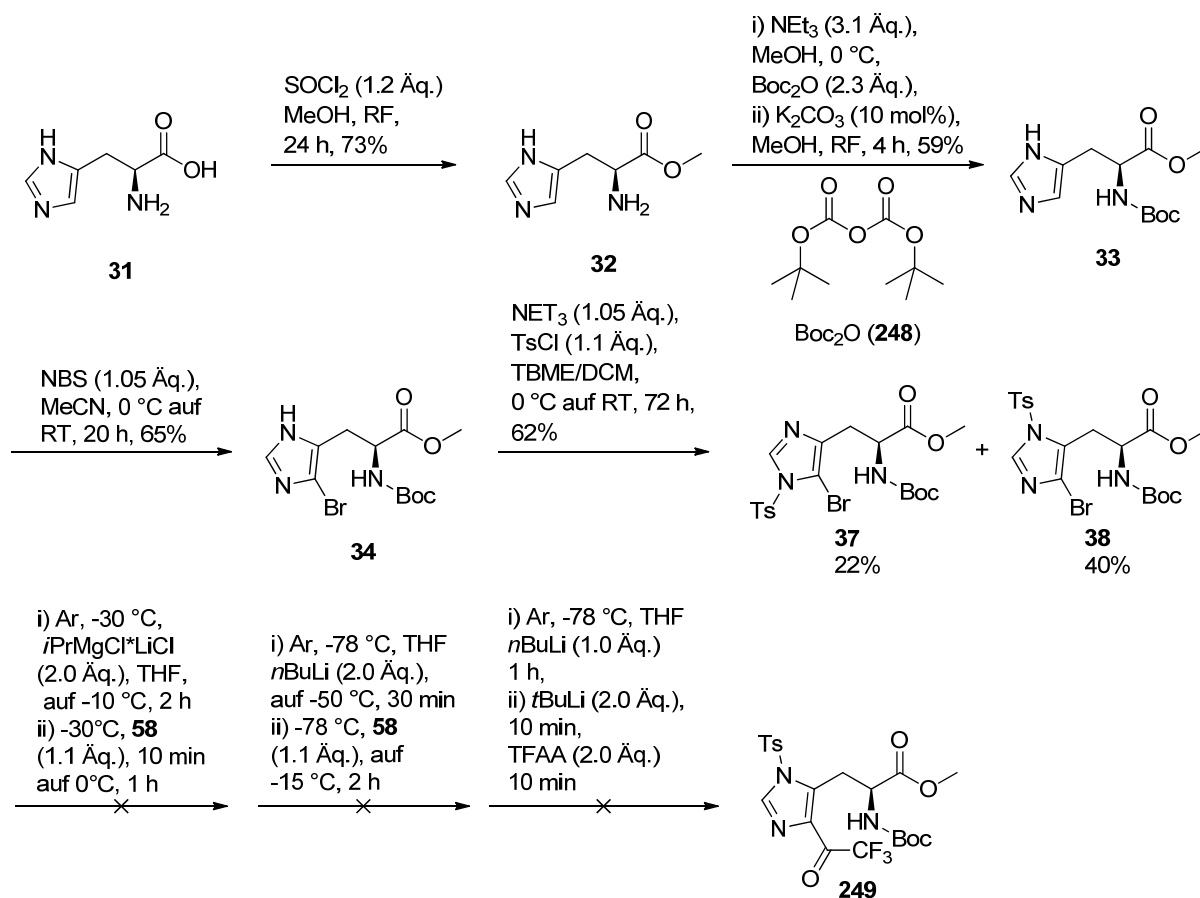
Schema 46: Formuliertes Ziel: Die Installation einer Photoeinheit an einem bestehenden L-Histidin (**31**).

L-Histidin (**31**) wurde zunächst in den Ester **32** überführt.<sup>[112]</sup> Unter Verwendung von  $\text{SOCl}_2$  in Methanol betrug die Ausbeute dieser Reaktion 73%. Anschließend wurde an der  $\alpha$ -Aminogruppe eine Boc-Schützung durchgeführt,<sup>[113]</sup> um ein an den reaktivsten Stellen geschütztes L-Histidin **33** zu erhalten. Das folgende Ziel sollte es nun sein, die für die Installation eines Trifluormethyldiazirinyrestes als Schlüsselschritt zu betrachtende Trifluoracylierung am Imidazolylrest durchzuführen. Dies schien am erfolgversprechendsten, wenn analog zur Synthese des Diazirins **27** vorgegangen würde. Dabei wird zunächst eine Halogenierung am aromatischen Ring durchgeführt, welche gefolgt von Halogen/Metallaustausch ein entsprechendes Nukleophil erzeugt. Als Elektrophile eignen sich Verbindungen wie Trifluoressigsäureanhydrid (**218**) und *N*-Trifluoracetyl-piperidin (**58**). Die folgenden Schritte zum

[112] B. D. Hosangadi, R. H. Dave, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6375-6378.

[113] D. K. Mohapatra, K. A. Durugkar, *ARKIVOC* **2005** (XIV), 20-28.

Diazirin würden dann entsprechend der Synthese des Diazirins **3** durchgeführt, wobei der geeignete Zeitpunkt zur Entschützung gefunden werden müsste.



Schema 47: Reaktionen zur Synthese eines trifluoracetylierten L-Histidins (**249**).

Zunächst wurde mit NBS eine Bromierung des Imidazolringes in 4-Position (s. Schema 47) durchgeführt und Verbindung **34** erhalten. Da im Folgeschritt der Brom/Metallaustausch durchgeführt werden sollte, wurde das freie N-H-Proton am Imidazolring ebenfalls geschützt. Dieses wurde mit einer Tosylschutzgruppe erreicht,<sup>[114]</sup> wobei, aufgrund der beiden tautomeren Formen des Imidazols, die Konstitutionsisomere **37** und **38** erhalten wurden.

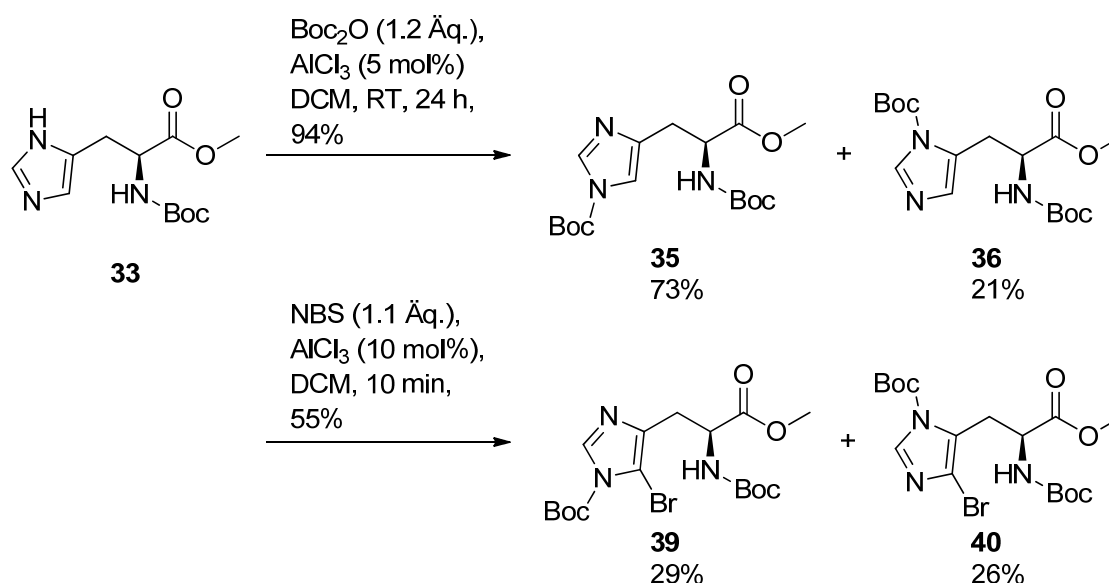
Anschließend wurde auf mehreren Wegen versucht, zu trifluoracetylieren. Dazu wurden verschiedene Austauschreagenzien wie  $i\text{PrMgCl/LiCl}$ <sup>[115]</sup>,  $n\text{BuLi}$ <sup>[116]</sup> und

[114] C. M. G. Jones, D. W. Knight, *Tetrahedron* **2001**, 67, 8515-8528.

[115] F. Blasberg, M. Bolte M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* **2012**, 31, 1001-1005.

[116] W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 1-46.

$t\text{BuLi}$ <sup>[117]</sup> getestet. In den ersten beiden Fällen wurde das Trifluormethylpiperidinylamid **58** verwendet (s. Schema 47).



Schema 48: Synthese von doppelt Boc-geschützten L-Bromhistidinen (**39** und **40**).

Im Fall von  $t\text{BuLi}$  wurde TFAA (**218**) eingesetzt. In allen Fällen wurden komplexe Produktgemische per DC-Kontrolle beobachtet, aus denen jedoch nicht das gewünschte Produkt **249** erhalten werden konnte. Die Verwendung von  $t\text{BuLi}$  lieferte die detosylierte Verbindung **34**, jedoch nicht das dehalogenierte Histidinderivat, in 27% Ausbeute.

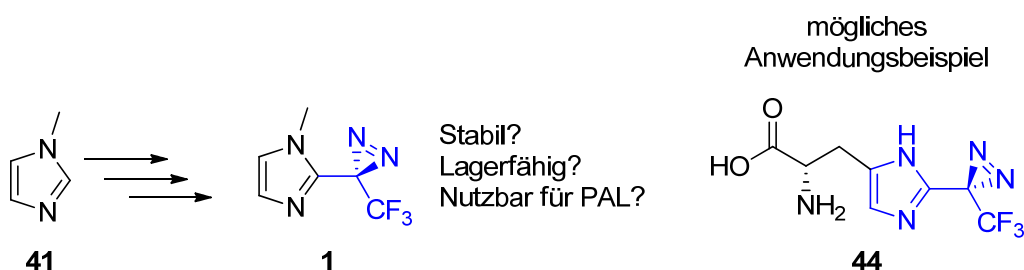
Da es sich hier um Reaktionen handelt, die an einem komplett geschützten Imidazol, wie beispielweise *N*-Methylimidazol, wahrscheinlich ohne größere Probleme durchgeführt werden können, schien es sich um ein Problem zu handeln, das auf die Reaktivität des Aminosäurekörpers, also des Alaninylrestes oder die verwendeten Schutzgruppen, zurückzuführen war.

Es wurde darauf verzichtet, die wie die Tosylderivate **37** und **38**, ebenfalls noch nicht bekannten, doppelt Boc geschützten, bromierten Histidine **39** und **40** den oben genannten Bedingungen zu unterwerfen (s. Schema 48).

[117] D. Delercq, P. Delbeke, F. C. De Schryver, L. Van Meervelt, R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5702-5708.

#### 5.4 Synthese und Reaktivität von photoaktivierbaren *N*-Methyl-2-(3-trifluormethyl-3*H*-diaziriny)imidazol (**1**) und –benzimidazol (**2**)

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Probleme bei der Synthese eines L-Photohistidins **247** mit der Diazirinygruppe in 4-Position der Imidazolyleinheit führten zunächst zur Untersuchung der generellen Nutzbarkeit eines Diazirins vom Typ des 3-Trifluormethyl-3-imidazoly-3*H*-diazirins (**1**). Besonders im Hinblick auf die Synthese eines Photohistidins **44** war diese Voruntersuchung notwendig. Um die Reaktivität des Imidazols ohne ein freies N-H-Proton zu untersuchen, wurde für diese Studie *N*-Methylimidazol (**41**) verwendet.

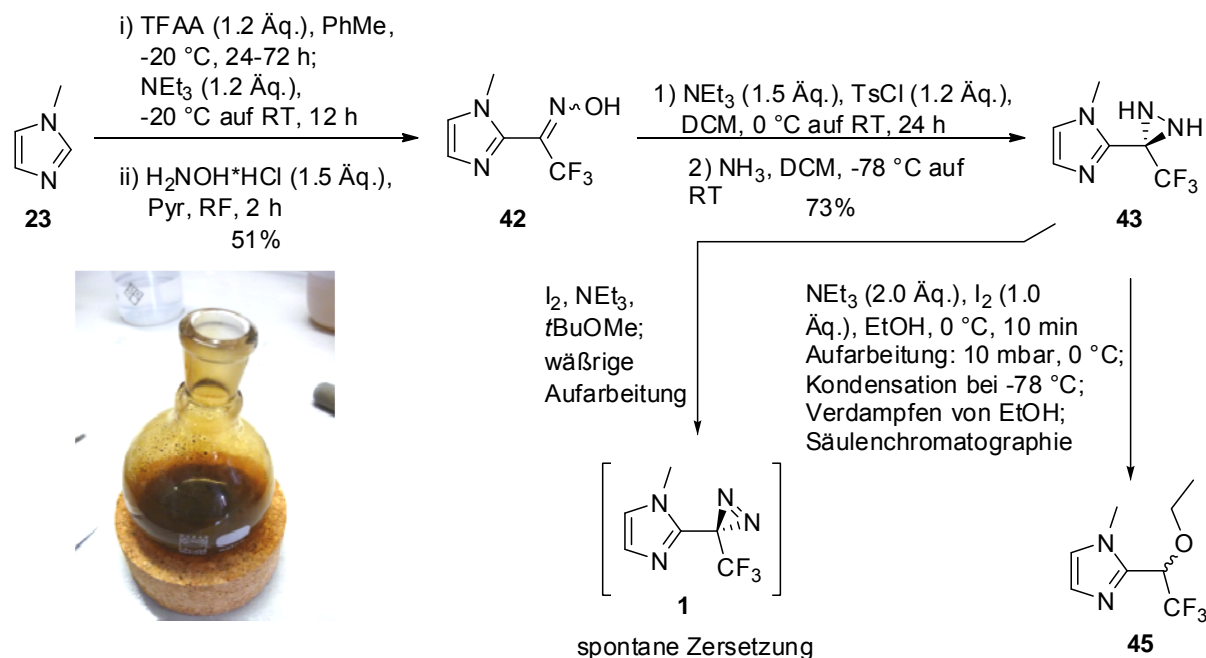


Schema 49: Ziel dieses Abschnitts war die Synthese und die Untersuchung des gezeigten Diazirins **1**.

Die Synthese des *N*-Methylimidazolyldiazirins **1** wurde über eine Trifluoracylierung in 2-Position nach einer Vorschrift von Khodakovsky et al. begonnen.<sup>[118]</sup> So wurde eine ansonsten notwendige Lithiierung, direkt oder über einen Halogen/Metallaustausch, umgangen. Das so erhaltene Keton wurde direkt ohne weitere Aufarbeitung mit Hydroxylaminhydrochlorid in Pyridin zum Oxim **42** umgesetzt (51% über zwei Stufen). Auch die folgende Tosylierung des Oxims **42** mit TsCl und NEt<sub>3</sub>, welche die notwendige Abgangsgruppe einführt und die darauf folgende Reaktion mit flüssigem Ammoniak, bei der eine Ringschlussreaktion das gewünschte Diaziridin **43** liefert, verliefen problemlos (73% über zwei Stufen). Diaziridin **43** konnte darüber hinaus kristallisiert werden (s. Abbildung 29). Die Oxidation des Diaziridins **43** zum Diazirin **1** mit Iod und NEt<sub>3</sub> in TBME verlief per DC-Kontrolle quantitativ. Jedoch konnte das gewünschte Produkt **1** nicht isoliert werden, da im Anschluss an die Aufarbeitung mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Zitronensäure (jeweils 0.2 M,

[118] P. V. Khodakovski, D. M. Volochnyuk, D. M. Panov, I.I. Pervak, E. V. Zarudnitskii, O. V. Shishkin, A. A. Yurchenko, A. Shivanyuk, A. A. Tolmachev, *Synthesis* **2008**, 948-956.

aq.) das Entfernen des Lösungsmittels eine äußerste instabile Verbindung lieferte, welche sich vor einer noch ausstehenden chromatographischen Reinigung spontan exotherm zersetzte (s. Bild in Schema 50). Aufgrund der beobachteten Instabilität von **1** wurde von der Synthese des Photohistidins **44** abgesehen.



Schema 50: Synthese von Diaziridin **43** und Produkte der anschließenden Oxidation. Das Bild zeigt den Kolben, nachdem sich das Diazirin **1** zersetzt hatte. Am Schliff sind deutlich die Schmauchspuren durch die starke Rauchentwicklung zu erkennen.

Es bestand jedoch aufgrund der beobachteten spontanen Zersetzung von **1**, die in einem abgesperrten Behälter auch zu einer Detonation hätte führen können, großes Interesse daran, die Gründe zu untersuchen. Deshalb wurde zunächst versucht zu zeigen, dass Diazirin **1** überhaupt gebildet worden war und die beobachtete Zersetzung nicht ausgehend von einer unbekannten Spezies stattfand. Als indirekter Beweis dafür sollten das während der Zersetzung des Diazirins **1** gebildete Carben **256** mit Ethanol abgefangen und das zu erwartende EtOH Addukt **45** isoliert werden. Da die Durchführung eines Bestrahlungsexperimentes, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, auszuschließen war, wurde versucht, das thermisch labile Diazirin **1** zunächst in EtOH durch Oxidation des Diaziridins mit I<sub>2</sub> und NEt<sub>3</sub> zu synthetisieren. Anschließend wurden das Diazirin **1** und das Lösungsmittel bei 0 °C und reduziertem Druck verdampft. Das produktthaltige Gas wurde durch ein U-Rohr geleitet und bei -78 °C auskondensiert. Die so erhaltene Lösung erwärmte sich auf Raumtemperatur, wobei sich das Diazirin **1** zersetzte (Abbildung 27). Die Lösung wurde unter vermindertem Druck eingengt, und das EtOH-Addukt **45** konnte

säulenchromatographisch in geringer Menge (~5%) isoliert werden. So konnte die Bildung des instabilen Diazirins **1** bestätigt werden.

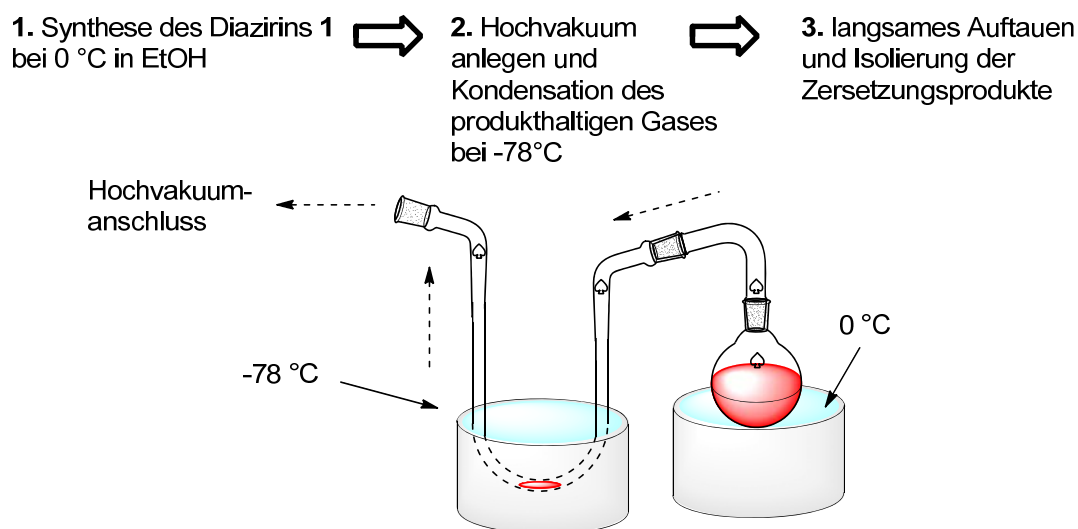


Abbildung 27: Schematischer experimenteller Aufbau zum Abfangen der Zersetzungsprodukte des Diazirins **1**.

In einem weiteren Experiment wurde die Zersetzung des Diazirins **1** spektroskopisch untersucht. Dabei wurde das Diaziridin **43** zunächst in EtOH zum Diazirin **1** oxidiert und anschließend bei 0 °C verdünnt (s. Schema 50). Die Diazirinlösung wurde unverzüglich in ein UV/Vis-Spektrometer übertragen und der zeitliche Verlauf der Zersetzung durch eine UV/Vis-Messung (200-500 nm) nach jeweils 5 Minuten dokumentiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Zersetzung durch eine Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden kann ( $y = \log \text{abs}_{(359 \text{ nm})}$ ,  $x = t_{(\text{min})} \rightarrow y = -1.0 \cdot 10^{-4}x + 0.0346$ ). Neben der Abnahme der Diazirinabsorption wurde das Wachsen einer neuen Bande mit einem Maximum bei 269 nm beobachtet. Das Produktgemisch, welches bei der thermischen Zersetzung von Diazirin **1** entstand, wurde auch per GC/EIMS und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass der Ether **45** zu 28% gebildet wurde (Integration des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums,  $\delta_{\text{F}} = -75.0$ ). Desweiteren kann aufgrund der charakteristischen chemischen  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen vermutet werden, dass es zur Bildung weiterer C-H-Addukte des Ethanols (20%,  $\delta_{\text{F}}$  gefunden =  $-66.2 + -68.0$ ) und des entsprechenden Alkohols (16%,  $\delta_{\text{F}}$  gefunden =  $-77.5$ ) durch die Reaktion des Carbens mit  $\text{H}_2\text{O}$  kam. Es wäre auch möglich, dass das Oxim **42** gebildet wurde (s. Schema 51). Darauf weist die zunehmende Bande im UV/Vis-Spektrum hin, welche gut mit dem



Maximum des Oxims **42** ( $\lambda_{\text{max}} = 269 \text{ nm}$ , synthetisierte Verbindung  $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$ ) übereinstimmt.

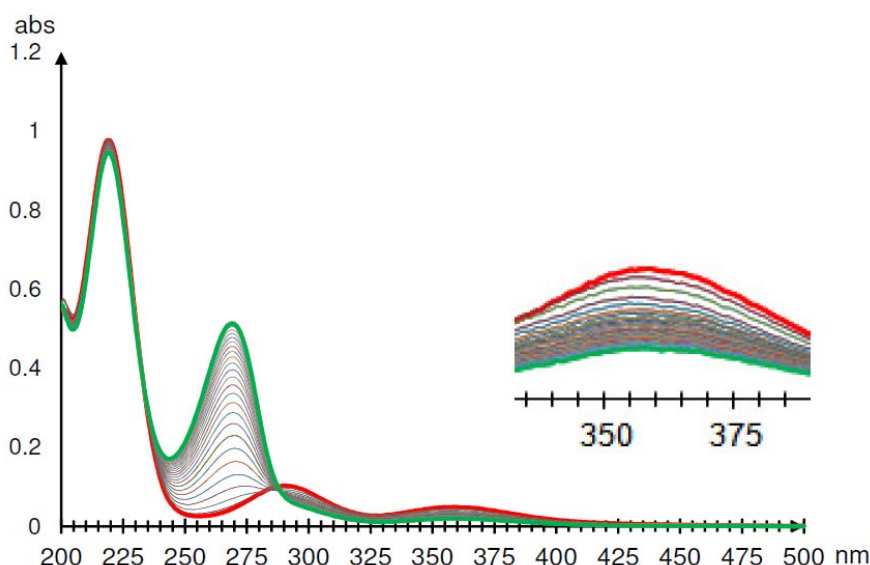
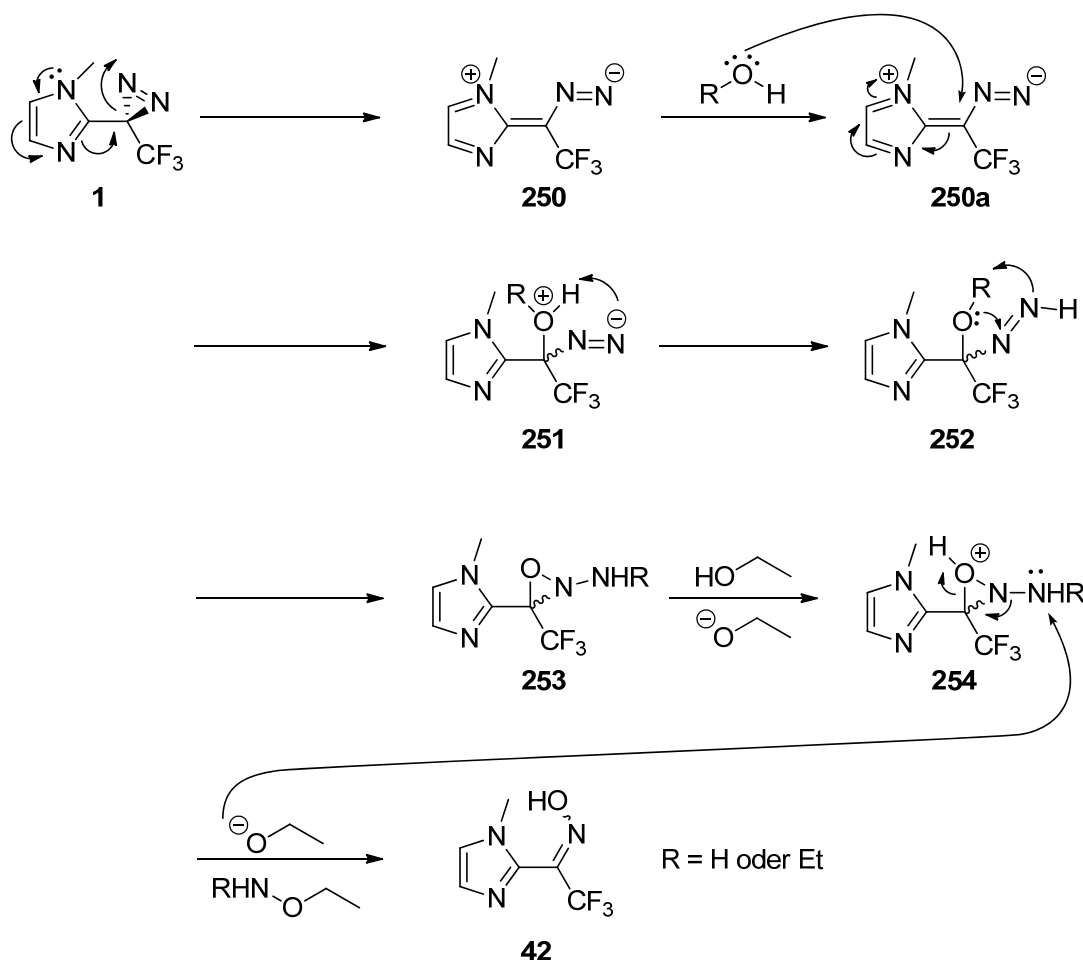


Abbildung 28: Zerfall des Diazirins **1** in ethanolischer Lösung. Gut zu erkennen ist die Abnahme der Diazirinbande bei 355 nm (rot: Start, grün: Ende der Messung).

Es könnte desweiteren sein, dass dieses Oxim **42** nicht per GC detektiert werden kann und deshalb per GC-MS nicht gefunden wurde. Eine weitere Option wäre, dass es sich bei dem Peak, der dem entsprechenden Alkohol **45** ( $\delta_{\text{F}}$  gefunden =  $-77.5$ ) zugeordnet wurde, um nicht oxidiertes Diaziridin **43** ( $\delta_{\text{F}}$  synthetisierte Verbindung =  $-76.2$ ) handelt. Dazu würde eine weitere gefundene Masse im Massenspektrum passen. Es können folglich nicht alle Verbindungen dieser Zerfallsreaktion einwandfrei zugeordnet werden. Auch Versuche, derartige Gemische per Säulenchromatographie oder per HPLC zu trennen, blieben erfolglos. Das globale Maximum des UV/Vis-Spektrums, welches keine zeitliche Veränderung erfährt, sollte dem während der Oxidation des Diaziridins **43** zum Diazirin **1** gebildeten Ammoniumiodid zugeordnet werden, da für vergleichbare Iodide Absorptionen in diesem Bereich beobachtet werden.<sup>[119]</sup> Die Bildung von Oximen aus Diazirinen oder Diazoverbindungen ist bisher nicht beschrieben. Sollte die Bildung solcher Moleküle aufgrund der beobachteten UV-Vis-Absorptionen vermutet werden, kann hier über den Mechanismus nur spekuliert werden.

[119] P. Davidovits, D. C. Brodhead, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 2968-2973.

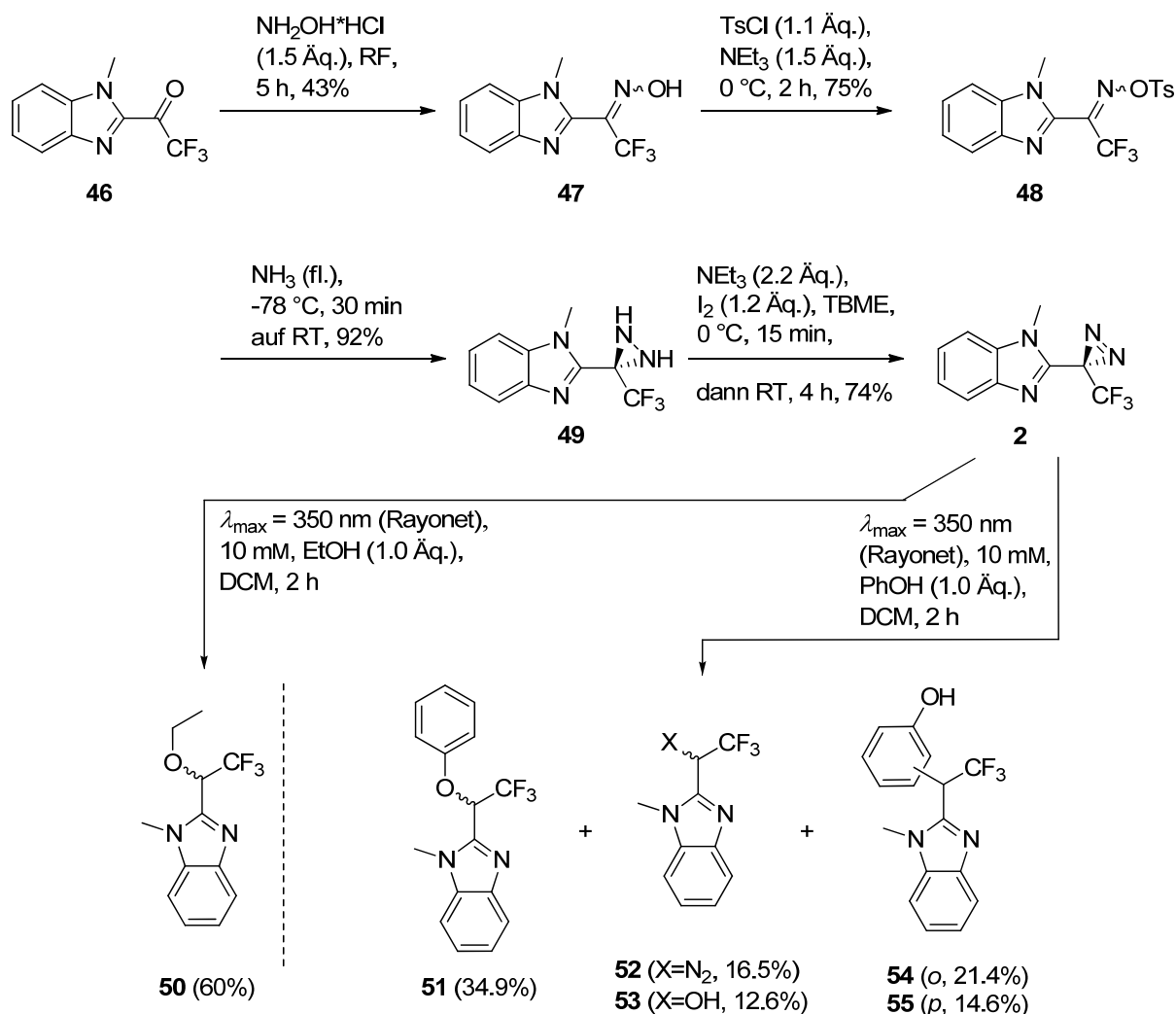


Schema 51: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des denkbaren Oxims **42** aus dem Diazirin **1**.

Eine Ringöffnung des Diazirins **1** wäre durch eine Beteiligung des  $\pi$ -Elektronensystems formal möglich (s. Schema 51). Dabei entstünde die elektrophile Alkenylspezies **250**, die durch in der Lösung befindliche Nukleophile, wie Ethanol oder  $H_2O$ , angegriffen werden könnte. Durch Protonenumlagerung und Ringschlussreaktion könnte es zur Bildung des *N*-Aminooxaziridins **253** kommen, welches unter Abspaltung der Aminogruppe zum Oxim **42** reagiert.

Es stellte sich die Frage, ob eine Modifizierung des Imidazols zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität des Diazirins führen könnte. Es wurde *N*-Methylbenzimidazol anstelle von *N*-Methylimidazol ausgewählt. Eine spontane Zersetzung stickstoffhaltiger Moleküle wird auch für kovalent gebundene Azide beschrieben. Aus dieser beobachteten Instabilität leitet sich eine empirische Regel ab, die besagt, dass das Verhältnis der Summe von C- und O-Atomen zu N-Atomen innerhalb eines Moleküles mindestens drei betragen sollte, um eine stabile Verbindung zu

erhalten.<sup>[120]</sup> Im Fall von *N*-Methylimidazol als Substituent am Diazirin **1** betrug dieses Verhältnis 1.5, im Fall von *N*-Methylbenzimidazol (**2**) 2.5.



Schema 52: Synthese und Bestrahlung des *N*-(Methylbenzimidazolyl)-3*H*-diazirins **2**.

Die Entscheidung, Diazirin **2** zu synthetisieren wurde entgegen genannter Regel getroffen, da basierend auf der Einführung (s. Kapitel 4.2), die Stabilität von Diazirinen vielmehr substituenten- als atomverhältnisabhängig ist.

Das Diaziridin **49** konnte aus dem entsprechenden Keton **46** (30% drei Stufen, Synthese analog zu Diaziridin **43**) erhalten werden. Auch im Fall des Diaziridins **49** konnte eine Röntgenstruktur erhalten werden; die Struktur zeigt, dass die N-N-Bindung mit einer Länge von 152 pm fast parallel zur Benzimidazolebene liegt. Die folgende Oxidation lieferte das Diazirin **2** in guten Ausbeuten (74-81%). Die thermische Stabilität des Benzimidazolyldiazirins **2** gegenüber dem Imidazolyldiazirin

[120] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320-5374.

**1** konnte durch eine DSC-Messung, die eine Zersetzung des Diazirins **2** bei 88 °C ergab, bestätigt werden. Mit diesem Molekül konnten weitere Untersuchungen bezüglich der Photoreaktivität durchgeführt werden.

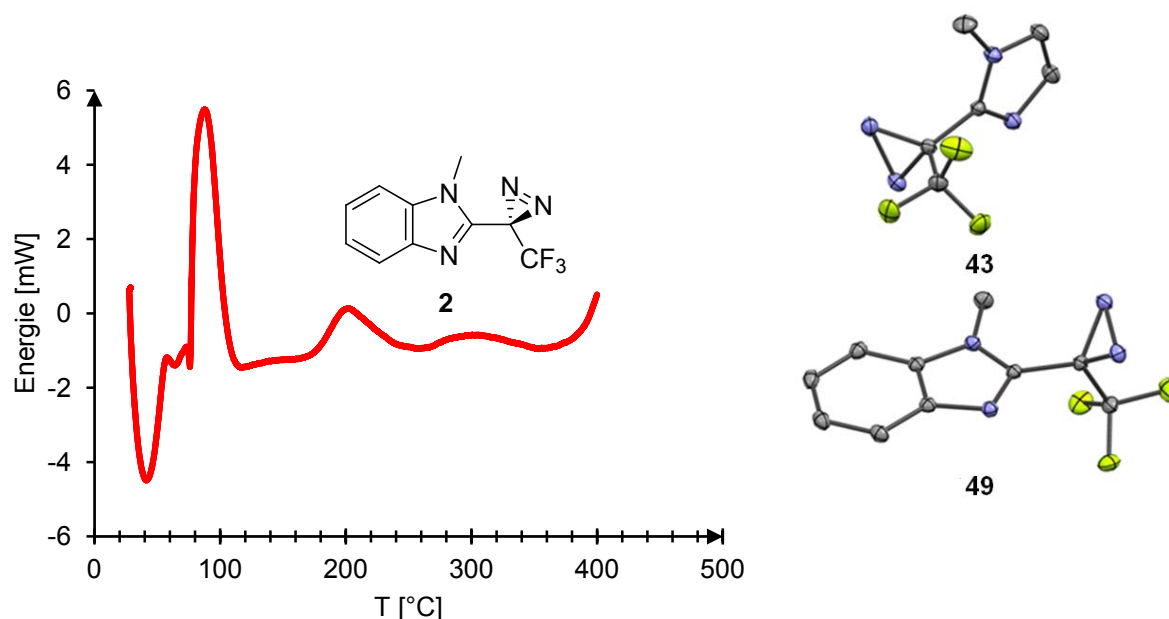
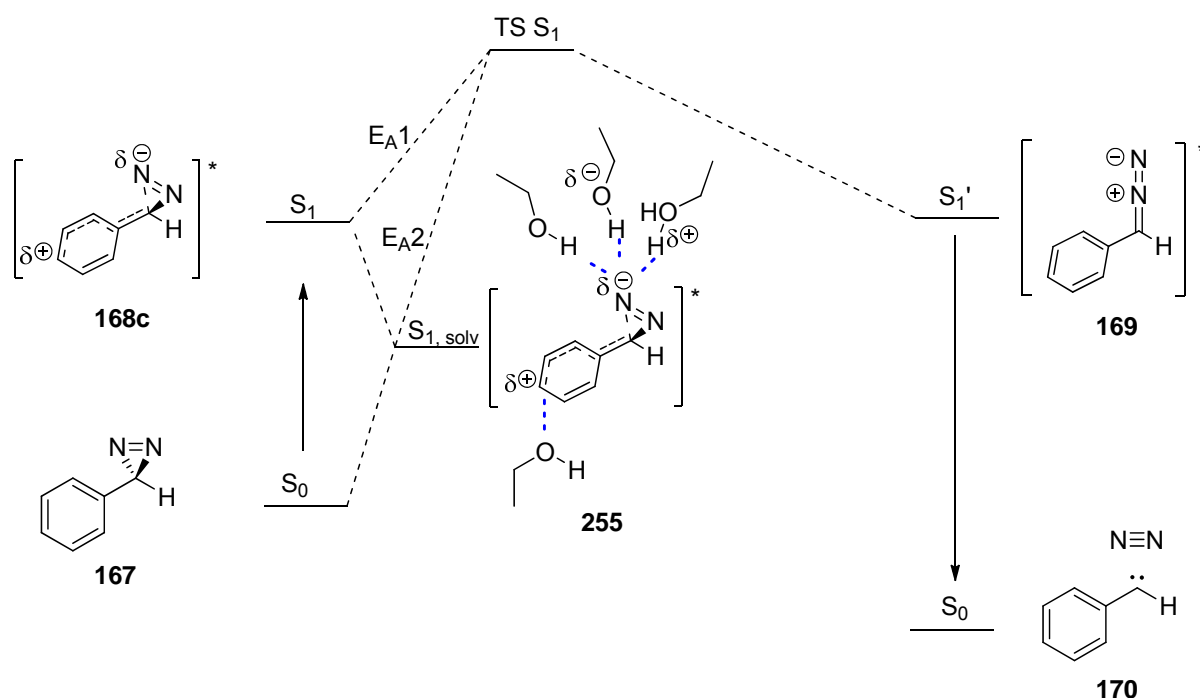


Abbildung 29: Links die Zersetzung von Diazirin **2** bei 88 °C, rechts die Kristallstrukturen der Diaziridine **43** und **49**.

Zunächst wurde der Beweis der Photoaktivierbarkeit erbracht, indem Diazirin **2** in purem EtOH ( $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ ) bestrahlt wurde und das Photoaddukt **50** isoliert werden konnte (46%, 2 h, 30% Edukt zurückerhalten). Die Ausbeute konnte noch gesteigert werden, wenn statt Arbeitens in reinem EtOH nur ein Äquivalent des Alkohols zu einer 10 mm Lösung des Diazirins **2** in DCM gegeben wurde (60%, s. Schema 52). Eine Begründung für diese Beobachtung, dass die Bestrahlungsreaktionen in reinem Alkohol langsamer verlaufen als in DCM, steht derzeit noch aus. Der beobachtete Effekt ist auf das Lösungsmittel zurückzuführen, da keine anderen Parameter der Reaktion verändert wurden. Beide Lösungsmittel sind polar, wobei EtOH (DCM  $\mu/D = 1.60$  und EtOH  $\mu/D = 1.69$ ,  $D = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}$ , Debye)<sup>[121]</sup> etwas polarer ist.

Die erhöhte Polarität und auch die Möglichkeit des Alkohols, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, könnten dazu führen, dass der angeregte  $S_1$ -Zustand **168c** (s. Kapitel 4.2) in alkoholischer Lösung stärker stabilisiert wird (s. Schema 53).

[121] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, Florida, 1996, Auflage 76, 9-45-9-46.



Schema 53: Mögliche Stabilisierung (**255**) des angeregten  $S_1$ -Zustandes **168c** am Beispiel von Phenyldiazirin **167** (s. Kapitel 4.2) durch ein polar-protisches Lösungsmittel, welches zu einer Verringerung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazirinen führt.

Der angeregte  $S_1$ -Zustand **168c** wurde, wie in Kapitel 4.2 gezeigt, von mehreren, unabhängig voneinander erstellten, Arbeiten als Schlüsselzustand des Zerfalls von Diazirinen beschrieben. Eine Stabilisierung dieses  $S_1$ -Zustandes (**168c**) ist gleichbedeutend mit einer Absenkung der Energie von  $S_1$  auf  $S_{1,solv}$ , wodurch die benötigte Aktivierungsenergie zur Isomerisierung zum Diazoisomer (**169**, s. Kapitel 4.2) von  $E_{A1}$  auf  $E_{A2}$  anwächst. Dadurch, dass  $E_{A2} > E_{A1}$  ist, steigt der Anteil der Moleküle, die in den Grundzustand ( $S_0$ ) zurückkehren. Dieses würde im Allgemeinen den beobachteten längeren Bestrahlungszeiten von Diazirinen in reinem Alkohol verglichen mit Dichlormethan entsprechen.

Im Anschluss wurden Bestrahlungsexperimente in Analogie zu den Experimenten mit Diazirin **3** (s. Kapitel 5.1) durchgeführt. Durch die in dieser Arbeit entwickelte, als Carbenmultiplizitäts-Indikator nutzbare Reaktion konnte gezeigt werden, dass diese Bestrahlungen mit äquimolaren Mengen an Phenol (**6**, 10 mM in DCM) genau wie die Bestrahlungen von Diazirin **3** mit Phenol (**6**) regioselektiv verlaufen. Das Experiment lieferte den Arylether **51** als Hauptprodukt (34.9%), wobei davon ausgegangen werden kann, dass zunächst die Protonierung eines Singulettcarbens stattfindet, worauf die Kombination mit einer nukleophilen Position folgt. Nur so ist es zu erklären, dass, wie für Diazirin **3** (s. Kapitel 5.1) bereits beschrieben, keine *m*-

Addukte, sondern nur die *o*- und *p*-Addukte (**54**, 21.4% und **55**, 14.6%) zu beobachten waren.



Abbildung 30: Röntgenstrukturanalyse des EtOH-Addukts **50**.

Hätte eine  $H^\bullet$ -Abstraktions-/Rekombinationsreaktion stattgefunden, so hätte es eine Gleichverteilung von Ringaddukten geben müssen, wie sie beispielsweise für Diazirin **4** beobachtet wurde. Neben den Phenoladdukten wurden außerdem der Alkohol **53** (12.6%) als Wasseraddukt und die Diazoverbindung **52** (16.5%) identifiziert.

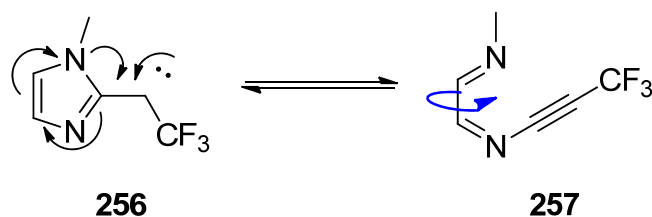
Es wurde bereits beschrieben, dass sowohl Diazirine als auch Diazoverbindungen zu Carbenen reagieren können (s. Kapitel 4.2). Die Wellenlänge für die Umsetzung des Diazirins ist jedoch größer (um 350 nm) als die der Diazoverbindung (um 280 nm). Entsteht also bei einer Bestrahlung bei 350 nm die Diazoverbindung als Konkurrenzprodukt (hier **52**, 16.5%) zum Carben, geht immer ein Teil an Photolabel verloren, da für diesen nicht genügend Anregungsenergie ausgesendet wird.

Der Vorschlag von Hashimoto und Hatanaka, die für ein optimales Bestrahlungsexperiment, also die effektivste Nutzung der Photoeinheiten, die Bestrahlungen bei gemischten Wellenlängen (auch kurzzeitig im Bereich der Diazoverbindung) auszuführen, erscheint sinnvoll.<sup>[41]</sup>

Für die Carbene **256** und **258** wurden per DFT B3LYP/6-311G(2d,2p)-Rechnung vergleichsweise hohe Singulettcarben-Stabilisierungsenergien (**256**,  $E_T - E_S = 7.9$  kcal/mol; **258**,  $E_T - E_S = 2.4$  kcal/mol, Gasphase, Abbildung 31) gefunden, die für **258** im Einklang mit den gefundenen Produkten stehen.

Es stellt sich die Frage, warum die Zersetzung, obgleich thermisch, von Diazirin **1** in Ethanol weniger selektiv zu Produkten führte als die von **2**, obwohl die Stabilisierung des Singulettzustandes des entsprechenden Carbens **256** noch größer als die von Carben **258** berechnet wurde. Weiter war unklar, warum das Benzimidazolyldiazirin **2** bis über 80 °C stabil ist und Imidazolyldiazirin **1** bei Raumtemperatur zerfällt.

Es wäre denkbar, dass ausgehend von Singulettcarbenen des Imidazolyl-Typs Ringöffnungen stattfinden, wie sie von Sheridan für schwefelhaltige Heterozyklen berechnet und spektroskopisch nachgewiesen wurden (s. Schema 54).<sup>[122]</sup>



Schema 54: Von Sheridan beschriebene Ringöffnung schwefelhaltiger Carbene, übertragen auf die stickstoffhaltigen, verwandten Moleküle.

Würde Derartiges eintreten, besäße das Benzimidazolcarben **258** ein stabiles Rückgrat, welches ihm die Möglichkeit erhielte aus einem Gleichgewicht zurück zum Singulettcarben **258** zu reagieren. Im Falle des Imidazolylcarbena **256** kann die ringgeöffnete Spezies **257** frei um die C-C-Achse rotieren (blauer Pfeil, s. Schema 54) und wäre somit offen für Reaktionen der transoiden Form. Es ist durchaus vorstellbar, dass die gebildete Spezies **257** eine vom Carben **256** völlig abweichende Reaktivität aufweist und nun auch selbst den in der Lösung verbliebenen Carbenen als Reaktionspartner dienen könnte. Auch die verschiedene thermische Stabilität der Diazirine **1** und **2**, könnte durch einen enthalpischen Beitrag von Ringöffnungsreaktionen beeinflusst werden.

Zunächst wurde dazu der Substituenteneinfluss mittels computerchemischer Methoden untersucht.<sup>[123,124]</sup> Die auf dem B3LYP/6-311G(2d,2p)-Level bestimmten Übergangszustände zur thermischen Bildung der Carbene **256** und **258** aus den Diazirinen **1** und **2** ergaben keinen merklichen Unterschied zwischen den berechneten Verbindungen. Für Diazirin **1** (**1a**,  $E_A = 21.0$  kcal/mol) wurde eine unwesentlich geringere Aktivierungsenergie berechnet als für Diazirin **2** (**2a**,  $E_A = 22.9$  kcal/mol, Abbildung 32).

Um sicher gehen zu können, dass auch die richtigen Übergangszustände gefunden wurden, wurden ausgehend von den Geometrien der Übergangszustände IRC-Rechnungen durchgeführt (zehn Schritte in beide Richtungen) und die Strukturen der Endpunkte dieser Rechnungen wurden erneut geometrieoptimiert. Zur Bestätigung, dass es sich um den gesuchten Übergangszustand handelt, müssen in

[122] J. Wang, R. S. Sheridan, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3177-3180.

[123] C. Peng, H. B. Schlegel, *Israel J. Chem.* **1993**, 33, 449-454.

[124] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 49-56.

einem solchen Fall wieder die Geometrien der Edukte erhalten werden. Die Berechnungen lieferten die erwarteten Moleküle.

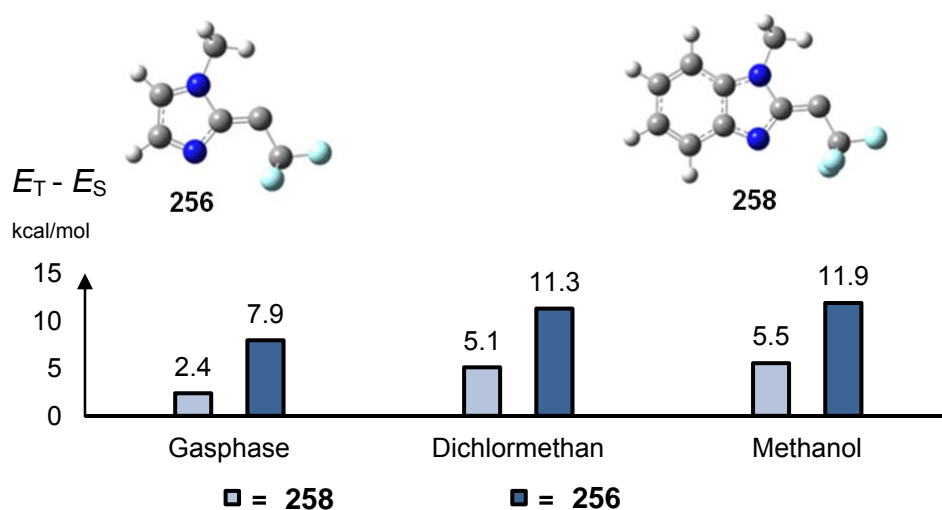


Abbildung 31: Berechnete Stabilisierungsenergien der Singlettzustände der Carbene **256** und **258** (B3LYP/6-311G(2d,2p)).

Werden die Reaktionsenthalpien der Bildung der Carbene **256** und **258** verglichen, fällt auf, dass das thermisch instabile Diazirin **1** in einer leicht exothermen Reaktion zu **256** zerfällt ( $\Delta H_{1 \rightarrow 256} = -3.6$  kcal/mol). Das stabilere Benzimidazolyldiazirin **2** zerfällt auf thermischen Weg in einer leicht endothermen Reaktion ( $\Delta H_{2 \rightarrow 258} = 1.7$  kcal/mol) zu **258**.

Die Ringöffnung zu **257** kann als coarctat beschrieben werden. In diesem Fall entstehen „eingeschnürte“ aromatische Übergangszustände, deren Aromatizität mit Hilfe von Modellen hergeleitet werden kann.<sup>[125]</sup> Die Übergangszustände zur Bildung der aus den Carbenen **256** und **258** gebildeten Produkte **257** und **259** wurden nicht berechnet, sind jedoch im Bereich zwischen 3 und 5 kcal/mol zu erwarten.<sup>[126]</sup>

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung der Carbene **256** und **258** aus den Diazirinen **1** und **2** ist. Die relativen Energien der Verbindungen **257** und **259**, in Summe mit Stickstoff, finden sich in Abbildung 32.

[125] R. Herges, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 261-283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 33, 255-276.

[126] B. S. Young, R. Herges, M. M. Haley, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9441-9455.



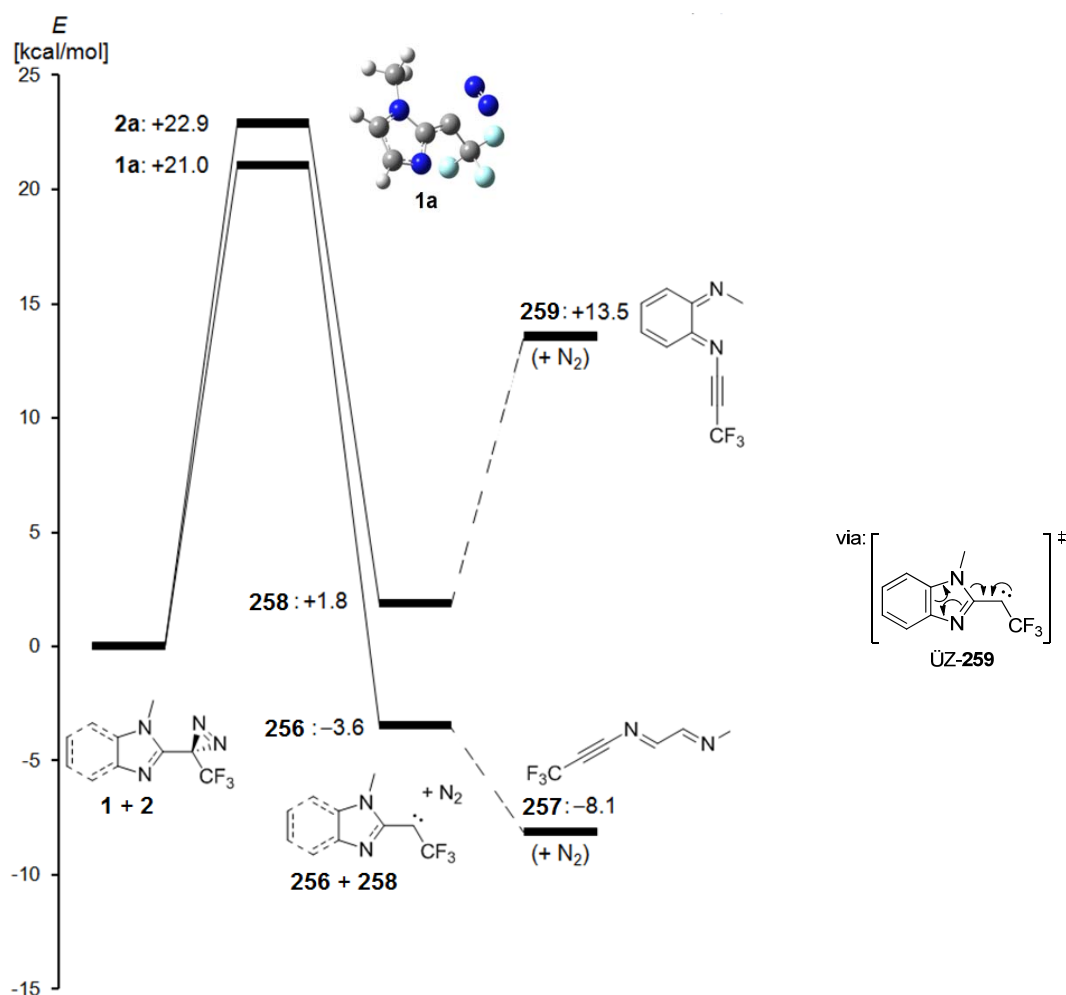


Abbildung 32: Carbenbildung aus den Diazirinen **1** und **2** sowie relative energetische Lage der ringgeöffneten Folgeprodukte (Die Energie der jeweiligen Diazirine wurde als Nullpunkt verwendet).

Durch den Verlust der Ringspannung und der Möglichkeit zur Rotation in optimale Diederwinkel geht in **257** mehr Energie verloren, als durch die Bildung des aromatischen Systems von **256** frei wird. Zur Ermittlung der optimalen Konformation wurde zunächst über eine Kraftfeldberechnung (MMFF)<sup>[127]</sup> eine Auswahl an energetisch bevorzugten Konformeren bestimmt, die im weiteren Verlauf mit Gaussian09 (B3LYP/6-311G(2d,2p)) optimiert wurden. Wird die coarctate Ringöffnung zugrunde gelegt, wird die Gesamtreaktionsenthalpie für den Zerfall von **1** etwas exothermer ( $\Delta H_{1 \rightarrow 257} = -8.1$  kcal/mol). Anders verhält es sich für die Ringöffnung von Carben **258**. In diesem Fall ist die Bildung des ringgeöffneten Moleküls **259** deutlich ungünstiger ( $\Delta H_{2 \rightarrow 259} = +13.5$  kcal/mol). Wahrscheinlich ist die Aufhebung des benzoiden aromatischen Systems dafür verantwortlich.

[127] T. A. Halgren, *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 490-519.

Somit ergeben sich zusammenfassend ein vollständig endothermer Zerfall von Diazirin **2** und ein vollständig exothermer Zerfall von Diazirin **1**, welches eine Erklärung für die beobachtete unterschiedliche thermische Stabilität dieser beiden Verbindungen sein könnte.

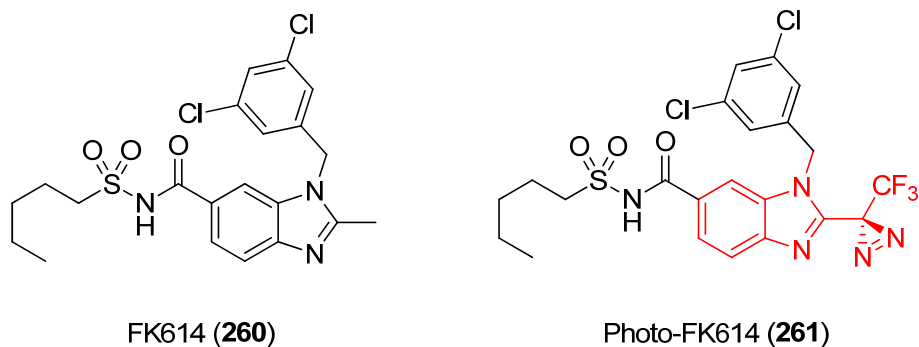


Abbildung 33: Mögliches Anwendungsbeispiel für das Benzimidazol **2**, die Untersuchung des potentiellen Diabetes Typ 2 Medikamentes FK614 (**260**).

Es konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass es höchstwahrscheinlich wenig erfolgversprechend wäre, ein Photohistidin **44** zu synthetisieren. Stattdessen kann, aus dieser Untersuchung hervorgehend, 3-Trifluormethyl-3-(*N*-methylbenzimidazolyl)-3*H*-diazirin (**2**) als aussichtsreiche Verbindung für PAL-Experimente betrachtet werden. Eine mögliche Anwendung des Benzimidazolyldiazirins **2** könnte durch das 2004 durch die Gruppe um Minoura untersuchte Benzimidazol FK614 (**260**) gegeben sein, eines aussichtsreichen Kandidaten für die Behandlung von Diabetes Typ 2. Aufgrund von „schwerwiegenden Sicherheitsbedenken“ wurde die Untersuchung dieses Wirkstoffs in der klinischen Phase 2 bis auf weiteres eingestellt.<sup>[128]</sup> An diesem Molekül könnte eine entsprechende Photoeinheit angebracht werden (**261**), die dazu beitragen könnte den Wirkmechanismus besser zu verstehen und eine optimierte Variante zu entwickeln.<sup>[129]</sup>

[128] S. Azhar, *Future Cardiol.* **2010**, *6*, 657-691.

[129] H. Minoura, S. Tageshita, M. Ita, J. Hirosumi, M. Mabuchi, I. Kawamura, S. Nakajima, O. Nakayama, H. Kayakiri, T. Oku, A. O.-Suzuki, M. Fukagawa, H. Kojo, K. Hanioka, N. Yamasaki, T. Imoto, Y. Kobayashi, S. Mutoh, *Eur. J. Pharmacol.* **2004**, *494*, 273-281.

## 5.5 Teilsynthese und Photoreaktivität von Photopsammaplin A (69)

Es ergab sich zusätzlich die Möglichkeit an einem Projekt, welches die Synthese, die biologische Aktivität und die Photoreaktivität eines photoaktivierbaren Analogons des marinen Naturstoffes Psammaplin A **262** aus *Pseudoceratina* sp. untersucht,<sup>[130,131]</sup> mitzuarbeiten.

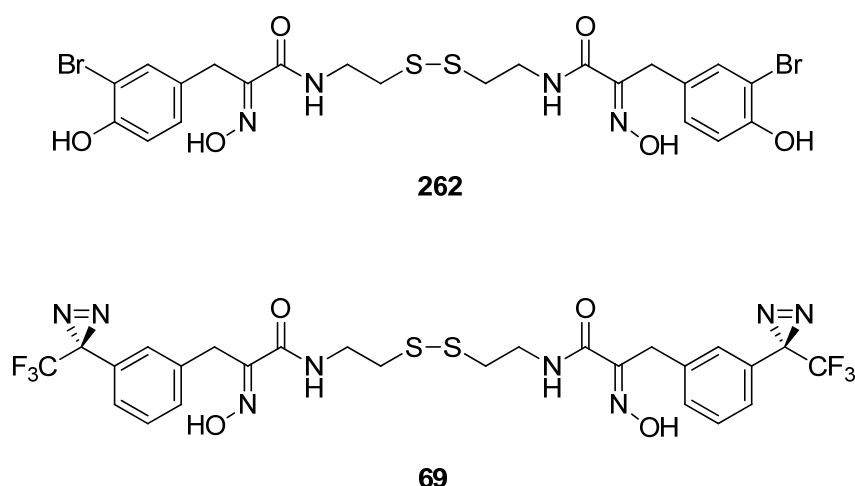


Abbildung 34: Psammaplin A (**262**) und das photoaktivierbare Analogon **69**.

Dabei wurde eine Teilstruktur des Naturstoffanalogons **69** ausgehend von *m*-Brombenzaldehyd (**56**) bis zum Diazirin **62** dargestellt. Dieses Diazirin **62** wurde anschließend von F. Hentschel in unserer Arbeitsgruppe weiter zum Naturstoffderivat **69** umgesetzt. Desweiteren wurde der  $\alpha$ -Hydroxyiminoester **5**, welcher bei der Synthese<sup>[132]</sup> dieses Naturstoffes verwendet wird, für Bestrahlungsexperimente zur Verfügung gestellt. Die Photoreaktivität von Diazirin **5** sollte denen von Photopsammaplin A (**69**) entsprechen.

Psammaplin A (**262**) ist ein mariner Naturstoff, dessen Zytotoxizität gegenüber verschiedenen Krebszelllinien bestätigt wurde.<sup>[133,134,135]</sup>

[130] E. Quiñoà, P. Crews, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3229-3232.

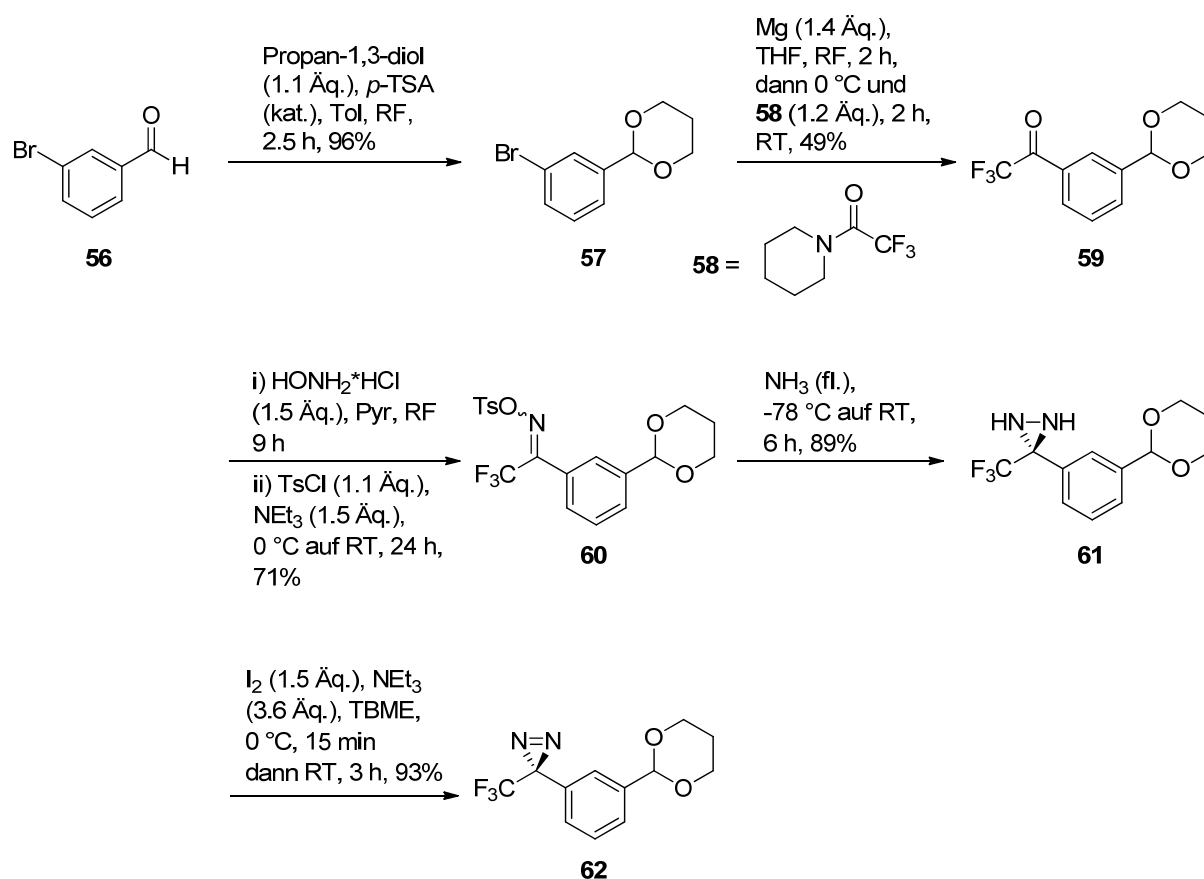
[131] A. D. Rodriguez, R. K. Akee, P. J. Scheuer, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4989-4992.

[132] F. Hentschel, B. Raimer, G. Kelter, H.-H. Fiebig, F. Sasse, T. Lindel, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2120-2127.

[133] J. H. Jung, C. J. Sim, C.-O. Lee, *J. Nat. Prod.* **1995**, 58, 1722-1726.

[134] Y. Park, Y. Liu, J. Hong, C.-O. Lee, H. Cho, D.-K. Kim, K. S. Im, J. H. Jung, *J. Nat. Prod.* **2003**, 66, 1495-1498.

[135] P. B. Shinde, Y. M. Lee, H. T. Dang, J. Hong, C.-O. Lee and J. H. Jung, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, 18, 6414-6418.



Schema 55: Experimente zur Synthese des Diazirins **62**.

Da Psammaplin A (**262**) bereits auf verschiedenen Wegen synthetisiert wurde,<sup>[136]</sup> wurden bereits einige Struktur-Aktivitäts-Studien durchgeführt.<sup>[137,138,139]</sup> Es wurde gezeigt, dass die Disulfidbrücke und die  $\alpha$ -Hydroxyiminoamidfunktion wichtig für die biologische Aktivität dieses Moleküls sind. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass veränderte Substitutionsmuster an der Phenyleinheit oder der Ringstruktur des Psammaplins nur geringe Auswirkungen auf die biologische Aktivität haben. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass das Einführen einer Trifluormethyl-diazirinyeinheit in *m*-Position keine signifikante Veränderung in der biologischen Aktivität oder des Wirkmechanismus hervorrufen sollte.

[136] F. Hentschel, T. Lindel, *Synthesis* **2010**, 181-204.

[137] M. G. J. Baud, T. Leiser, F.-J. M.-Almes, M. J. Fuchter, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 659-662.

[138] J. García, G. Franci, R. Pereira, R. Benedetti, A. Nebbioso, F. Rodríguez-Barrios, H. Gronemeyer, L. Altucci, A. R. de Lera, *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, 19, 3637-3649.

[139] M. G. J. Baud, T. Leiser, P. Haus, S. Samlal, A. Ching Wong, R. J. Wood, V. Petrucci, M. Gunaratnam, S. M. Hughes, L. Buluwela, F. Turlais, S. Neidle, F.-J. Meyer-Almes, A. J. P. White, M. J. Fuchter, *J. Med. Chem.* **2012**, 55, 1731-1750.

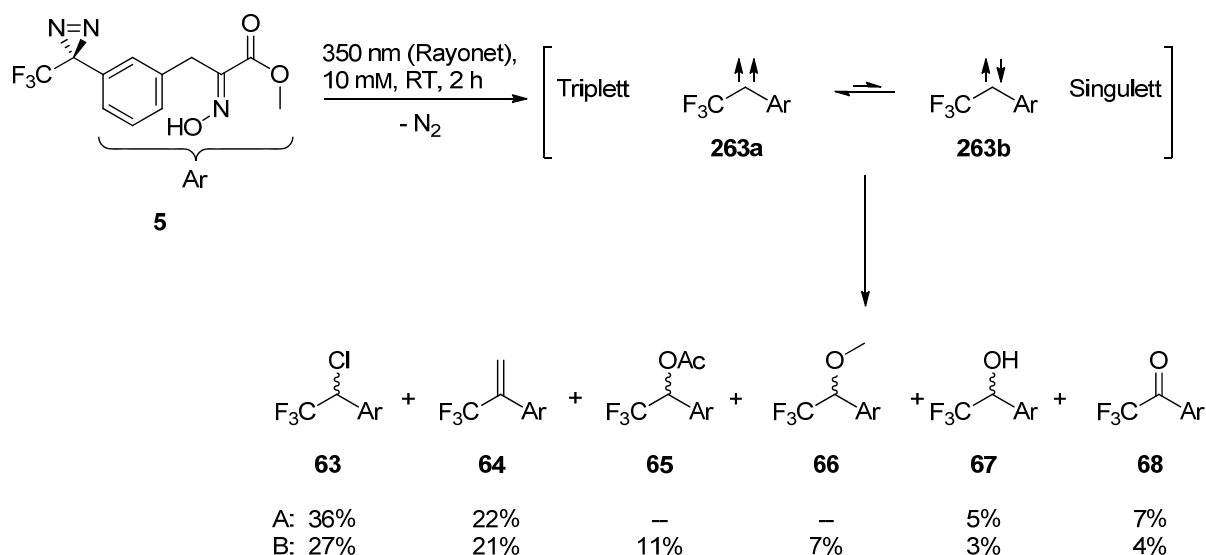
Die Arbeiten zur Synthese von Photopsammaplin A (**69**) begannen mit einer Acetalisierung des Aldehyds **56** mit Propan-1,3-diol und *p*-TSA (96%, s. Schema 55). Die Synthese bis zum Diazirin **62** orientierte sich an der Synthese für das *p*-substituierte Analogon, welches von McCluskey beschrieben wurde.<sup>[140]</sup>

Das Keton **59** wurde durch eine Grignardreaktion erhalten (49%). Die Oximbildung wurde mit H<sub>2</sub>N-OH·HCl in Pyridin erreicht, wobei das Oxim ohne weitere Aufarbeitung mit TsCl und NEt<sub>3</sub> tosyliert und anschließend chromatographisch gereinigt (2 Stufen 71%) wurde. Das tosylierte Oxim **60** wurde im Anschluss daran zum Diaziridin **61** in flüssigem Ammoniak umgesetzt (89%), und die Oxidation mit I<sub>2</sub>/NEt<sub>3</sub> lieferte das Diazirin **62** (93%). Die Gesamtausbeute über fünf Stufen betrug 28% und lieferte damit den Baustein, der von F. Hentschel in weiteren fünf Stufen zu Photopsammaplin A (**69**) umgesetzt wurde.

Zur Untersuchung der Photoreaktivität des Diazirins **5** wurde dieses zunächst in Abwesenheit eines möglichen Reaktionspartners im, für die in dieser Arbeit bislang behandelten Carbene, inerten Lösungsmittel DCM bestrahlt. Dabei wäre für den Fall eines Singulettcarbens ein Azin entsprechend dem Azin **10** zu erwarten gewesen, auch eine Reaktion mit der Hydroxygruppe des Oxims oder eine Friedel-Crafts-artige Reaktion mit dem aromatischen System wären denkbar gewesen. Entgegen dieser Erwartung wurden in diesem Experiment das Benzylchlorid **63** (36%, <sup>19</sup>F-NMR-Integralanteil) und die Alkenylspezies **64** (22%) erhalten. Diese Beobachtung ließ vermuten, dass es sich bei dem gebildeten Carben nicht um ein Singulettcarben handelte, sondern dass die gebildeten Produkte eine Folge von Radikalreaktionen eines Triplettcarbens waren. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde ein zweites Bestrahlungsexperiment durchgeführt, indem einer 10 mM Lösung des Diazirins **5** jeweils ein Äquivalent MeOH und AcOH zugesetzt wurde. Durch diese Reaktion hätte es im Falle eines Singulettcarbens, welches dann, wie beschrieben, zunächst protoniert wird und dann als Elektrophil reagiert, nur zur Bildung des Ethers **66** und des Esters **65** kommen können. Für den Fall eines Triplettcarbens wären weiterhin die bereits beschriebenen Produkte **63** und **64** zu erwarten gewesen. Neben der Konkurrenz zwischen Singulett- und Triplettreaktionen sollte hier durch die Zugabe zweier verschieden C-H-acider Verbindungen der Einfluss auf die Bildung der Produkte untersucht werden.

---

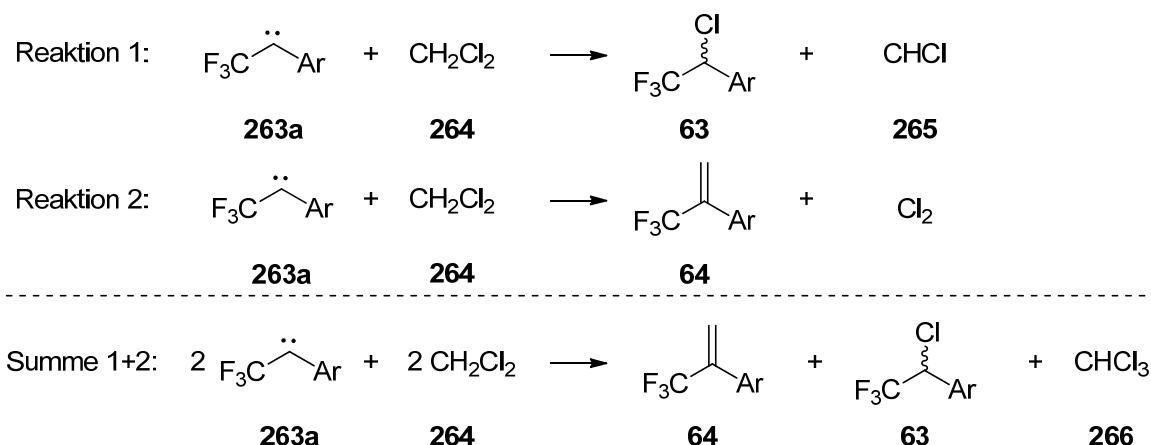
[140] L. R. Odell, N. Chau, A. Mariana, M. E. Graham, P. J. Robinson, A. McCluskey, *ChemMedChem* **2009**, 4, 1182-1188.



Schema 56: Zusammenfassung der Bestrahlungsreaktionen von Diazirin **5** (A ohne Reaktionspartner, B in Anwesenheit von je 1.0 Äq. AcOH und MeOH).

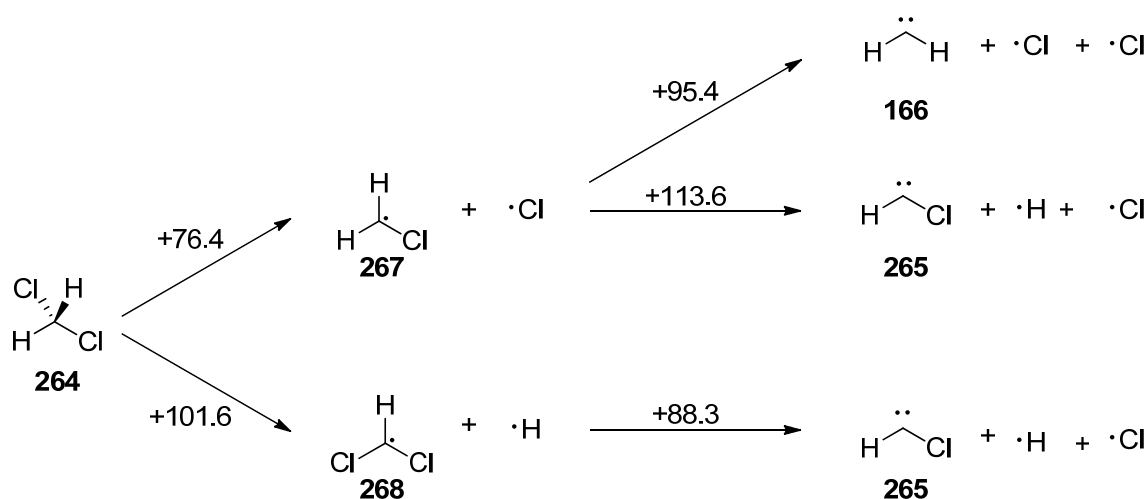
Es wurden vier Hauptprodukte identifiziert. Die vermutlichen Triplettprodukte **63** und **64** machten mit 48% am  $^{19}\text{F}$ -NMR-Gesamtintegral den Hauptteil der Produkte aus. Ether **66** und Ester **65** bildeten mit zusammen 18% nur die Nebenprodukte. Folglich betrug das Verhältnis an Triplett- zu Singulettprodukten etwa 2.5/1. Dass mit 11% etwas mehr Ester **65** als Ether **66** mit 7% gebildet wurde, könnte damit zusammenhängen, dass AcOH ( $\text{pK}_s$  (DMSO) = 12.3<sup>[105]</sup>) im Vergleich mit MeOH ( $\text{pK}_s$  (DMSO) = 29.0<sup>[105]</sup>) erheblich acider ist und dadurch ein größerer Teil dissoziiert vorliegt. Weitere Nebenprodukte dieser Reaktion waren die bekannten Sauerstoff- (**68**, 4%) und Wasseraddukte (**67**, 3%).

Die Bildung der Triplettprodukte **63** und **64** ist nicht einfach zu erklären. Zunächst wurden Nettogleichungen aufgestellt, die die Bildung der Produkte **63** und **64** aus Carben **263a** und DCM (**264**) beschreiben (s. Schema 57). Ausgehend von diesen Überlegungen wurde postuliert, welche weiteren Intermediate zur Bildung dieser Produkte notwendig wären, wenn ein radikalischer Mechanismus, aufgrund der Bildung eines Triplettcarbens (**263a**), angenommen würde. Da es sich bei Radikalreaktionen um schrittweise verlaufende Reaktionen handelt, können  $\text{Cl}_2$  und Chlorcarben (**265**) und somit die Produkte **63** und **64** nicht in einem Schritt entstehen. Zunächst wurden, zur Abschätzung, welche Reaktionen in welcher Reihenfolge am wahrscheinlichsten zur Bildung des HCl-Adduktes **63** und zum Methylen-Addukt **64** führen könnten, homolytische  $\text{H}^\bullet$ - und  $\text{Cl}^\bullet$ -Bindungsspaltungen an DCM (**264**) berechnet.



Schema 57: Nettoreaktionsgleichung der Bildung von **63** und **64** durch Reaktionen von Carben **263a** mit DCM (**264**).

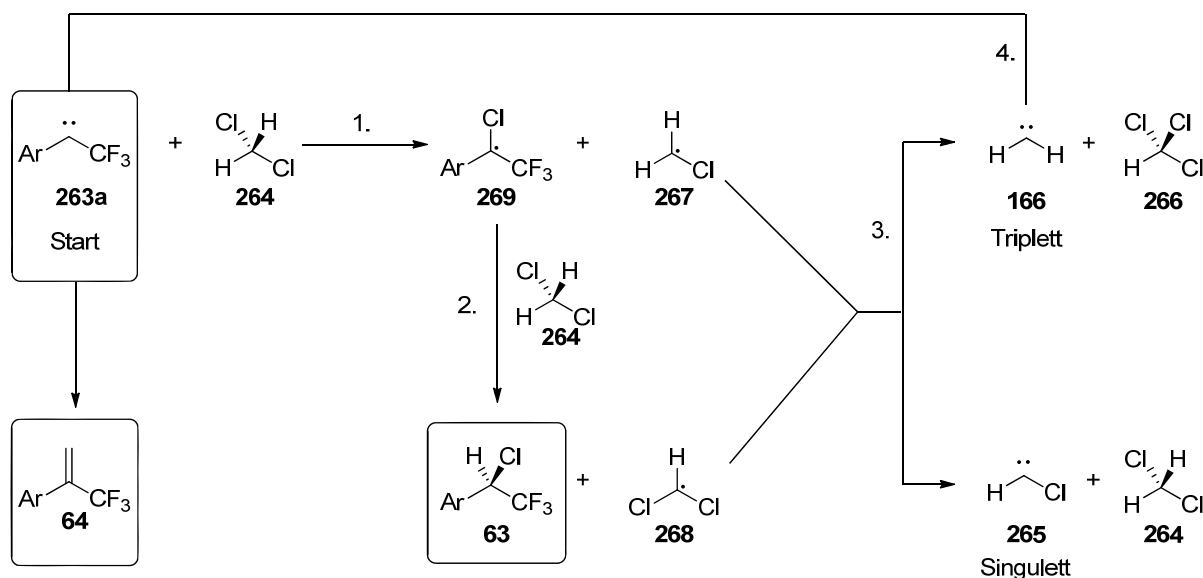
In diesen B3LYP/6-311g(2d,2p)-Berechnungen wurden die in gezeigten Energien berechnet, die notwendig sind, um die jeweiligen Bindungen homolytisch zu spalten.



Schema 58: Bindungsdissoziationsenergien (B3LYP/6-311G(2d,2p)).

Zunächst könnte das Triplettcarben **263a** an Dichlormethan (**264**, 1. in Schema 59) angreifen. Da die Abstraktion eines Chlorradikals mit 25 kcal/mol (20 kcal/mol<sup>[141]</sup>) bevorzugt ist, würden zunächst die Radikale **269** und CH<sub>2</sub>Cl• (**267**) gebildet. Im folgenden Schritt könnte Radikal **269** direkt ein Wasserstoffradikal von **267** abstrahieren, welches zur Bildung des HCl-Adduktes **63** und Chlorcarben (**265**) führen würde. Da die Energie, die für eine derartige homolytische Spaltung aufgebracht werden müsste, mit 113.6 kcal/mol relativ hoch ist, wird dieser Weg nicht bevorzugt sein und das Radikal **269** eher von einem weiteren DCM-Molekül (**264**) ein Wasserstoffradikal abstrahieren (101.6 kcal/mol).

[141] Y.-S. Won, *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, 13, 400-405.



Schema 59: Auf der Basis der berechneten Bindungsdissoziationsenergien in Schema 58 konstruierter Mechanismus zur Bildung der Carbenaddukte **36** und **37**.

So entstünde das HCl-Addukt **63**, und es würden neben DCM (**264**) die Radikale CHCl<sub>2</sub>• (**268**) und CH<sub>2</sub>Cl• (**267**) in der Lösung verbleiben. Würden diese beiden Verbindungen miteinander reagieren, stellte sich die Frage, ob CHCl<sub>2</sub>• (**268**) in der Lage wäre, von CH<sub>2</sub>Cl• (**267**) ein Cl• zu abstrahieren, welches zur Bildung von Carben (**166**) und Chloroform führen würde. Diese Bindungsspaltung würde 95.4 kcal/mol benötigen, während die Bindungsspaltung, welche zu Chlorcarben (**265**) und DCM (**264**) führen würde, nur 88.3 kcal/mol benötigte. Würde Schritt 3 in Schema 59 nach den Berechnungen nicht die Bildung von Chlorcarben (**265**), sondern von Carben (**166**) als bevorzugt erscheinen lassen, könnte mit dem beschriebenen Ansatz ein Mechanismus konstruiert werden, der über 4. zum Methylenaddukt **64** führt und der Nettogleichung in Schema 57 entspräche.

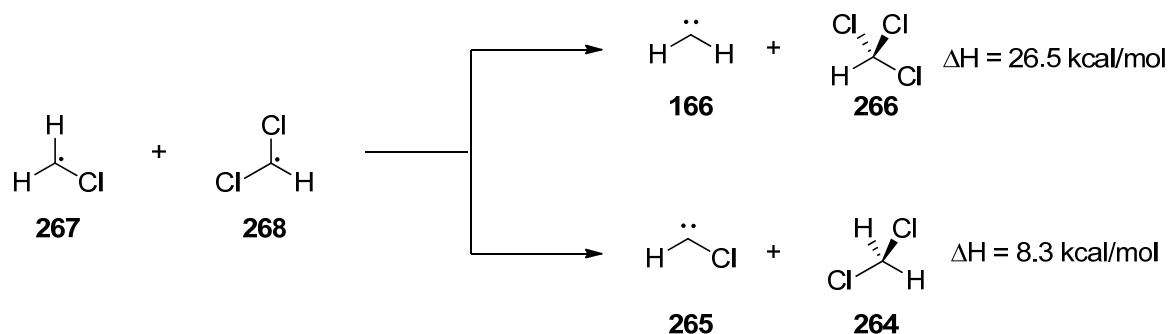
Dieses Modell war in diesem Fall jedoch nicht ausreichend. Die Bindungsbrüche machen zwar einen Teil der Reaktionswärme aus, jedoch werden die Energie, die bei der Bildung der Produkte abgegeben wird, sowie die Energie des anderen Edukts nicht berücksichtigt. Ein in sich konsistenter Mechanismus konnte auf diesem sehr vereinfachten Weg nicht konstruiert werden.

Zur Berechnung der Enthalpie der vollständigen Teilreaktionen werden die Energien aller beteiligten Moleküle benötigt. Für die Radikale **267** und **268** und deren Reaktionen zur Bildung der Carbene **166** und **265** wurden für die in Schema 60 gezeigten Ergebnisse bereits alle Edukte und Produkte berechnet.

Auf der Basis des in Schema 60 gezeigten Vergleichs der Energien ist zu erkennen, dass die Bildung des für einen sinnvollen Reaktionsmechanismus notwendigen



Carbens (**166**) auch bei Einbeziehung aller Edukte und Produkte endotherm (+26.5 kcal/mol) sein sollte. In einem thermodynamischen Gleichgewicht sollte sich der größere Teil der Moleküle daher auf der Eduktseite befinden. Ein Verlauf der Reaktion gemäß des in Schema 59 vorgestellten Mechanismus wurde durch dieses Ergebnis noch unwahrscheinlicher.

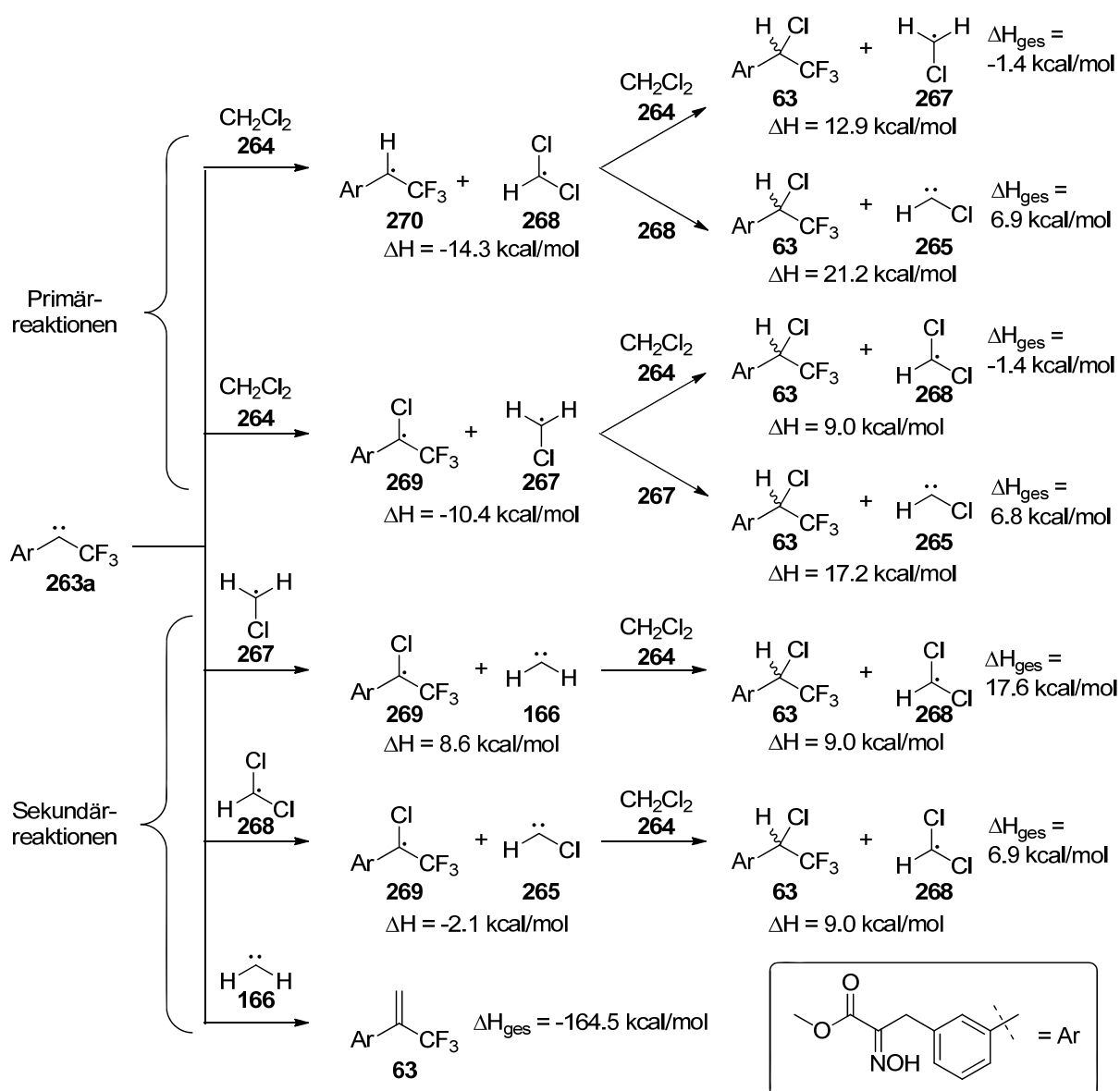


Schema 60: Berechnete Reaktionswärmen der Carbenbildungen aus den Radikalen **267** und **268** (B3LYP/6-311G(2d,2p)).

Somit musste ein neuer Reaktionsmechanismus konstruiert werden, der die Bildung der Produkte **63** und **64** erklären konnte. Es wurde, entgegen dem ersten Ansatz, nun die vollständige Reaktionsenthalpie der möglichen Teilreaktionen berechnet.

Aus Schema 61 geht anhand der Primärreaktionen (als solche werden jene bezeichnet, bei denen der erste Schritt die Reaktion des Carbens **263a** mit DCM (**264**) ist) hervor, dass es schwierig ist zu beurteilen, ob es zunächst zur Bildung eines  $\text{H}^\bullet$ -Radikaladduktes **270** (−14.3 kcal/mol) oder eines  $\text{Cl}^\bullet$ -Radikaladduktes **269** (−10.4 kcal/mol) kommt. In beiden Fällen unterscheiden sich die Energien nur geringfügig. Für beide Teilschritte ist es jedoch energetisch günstiger, wenn die Folgereaktion mit einem DCM Molekül (**264**) stattfindet. So ergibt sich für beide Gesamtreaktionen eine leicht exotherme Reaktionsenthalpie (−1.4 kcal/mol). Es wird postuliert, dass die  $\text{Cl}^\bullet$ -Abstraktion von DCM (**264**) der erste Schritt der Reaktion ist, da durch diesen schon im ersten Reaktionsschritt das für die Bildung von Carben (**166**) notwendige  $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ -Radikal (**267**) gebildet wird.

Es ist sinnvoll anzunehmen, dass anstelle der in Schema 60 beschriebenen Reaktion der Radikale **267** und **268** zur Bildung von Carben (**166**, +26.5 kcal/mol) eine Sekundärreaktion zwischen einem weiteren Carben **263a** und dem  $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ -Radikal (**267**) stattfindet. Diese Reaktion besitzt zwar auch eine leicht positive Reaktionsenthalpie (+8.6 kcal/mol), jedoch ist es vorstellbar, dass es hier zu einem Gleichgewicht zwischen den Edukten und den Produkten kommt.

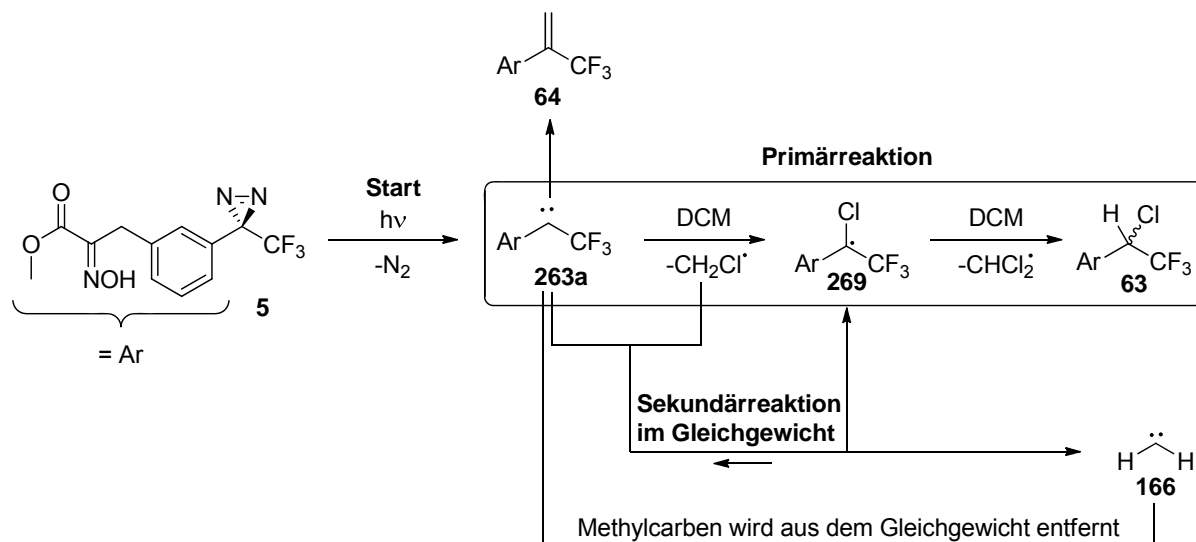


Schema 61: Die berechneten Teilreaktionsenthalpien möglicher Reaktionswege zur Bildung der Produkte **63** und **64** aus dem Carben **263a**.

Aus diesem Gleichgewicht könnte dann kontinuierlich das Carben (**166**) entfernt werden, da es durch die Reaktion mit dem Carben **263a** in eine thermodynamische Senke ( $-164.5$  kcal/mol) fällt, wodurch das CH<sub>2</sub>-Addukt **64** gebildet wird (s. Schema 62).

Ein Kritikpunkt an dem vorgeschlagenen Mechanismus ist, dass die Bildung von Chlorcarben (**265**) gegenüber der von Methylencarben (**166**) bevorzugt ablaufen sollte. Es stellte sich daher die Frage, warum nicht auch ein entsprechendes  $\text{CHCl}$ -Addukt beobachtet werden konnte. Hierzu wurden die Grundzustandsmultiplizitäten der Carbene **166** und **265** noch einmal genauer betrachtet.

Carben (**166**) wurde als Triplettcarben berechnet (Stabilisierung:  $E_T - E_S = 11.8$  kcal/mol, Literatur = 10.3 kcal/mol über CCSD(T)/cc-PVTZ),<sup>[142]</sup> das Chlorcarben (**265**) hingegen wurde als Singulettcarben (Stabilisierung:  $E_T - E_S = 3.7$  kcal/mol, Literatur: 5.5 kcal/mol) berechnet.



Schema 62: Auf Basis der Reaktionsenthalpien berechneter Teilreaktionen konstruierter Mechanismus der Bildung der Produkte **63** und **64**.

Es könnte nun erklärt werden, warum nur das Alken **64** gebildet wird und keine Reaktion mit dem möglichen Carben **265** stattfindet. Während das Triplettcarben **263a** mit dem ebenfalls im Triplettzustand vorliegenden Carben (**166**) auf radikalischem Wege reagieren könnte, ergäben sich für das möglicherweise ebenfalls gebildete Singulettcarben **265** andere Reaktionswege, ionischer Natur, die nicht zu den beobachteten Produkten führten.

Nach dem derzeitigen Stand wäre, aufgrund der experimentellen Ergebnisse, für das Carben **263** eine leichte Stabilisierung des Triplettgrundzustandes zu erwarten, die gerade groß genug wäre, um ein Übergewicht an den Triplettprodukten **63**, **64** und **68** ( $\Sigma = 52\%$ ) zu erzeugen, da neben den Triplettprodukten unter den Versuchsbedingungen B in Schema 56 auch die Singulettcarbenprodukte **65**, **66** und **67** ( $\Sigma = 21\%$ ) gefunden wurden (s. Abbildung 35). Die zu erwartende Stabilisierung des Triplettzustandes sollte noch etwas größer sein als die für Carben **196** (Kapitel 5.2, 3.0 kcal/mol, Gasphase), da in diesem Fall der Anteil der identifizierten Singulettcarbenaddukte etwas größer war (s. Abbildung 26,  $\Sigma = 64\%$ , wenn die Produkte bei  $-77.2$  und  $78.9$  ppm gemäß ihren charakteristischen Verschiebungen dem OH-Insertionsprodukt und dem entsprechenden Alkohol zugeordnet werden).

[142] C.-H. Hu, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 309, 81-89.

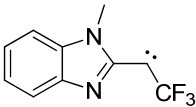
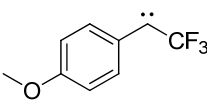
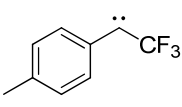
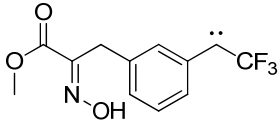
				
	<b>258</b>	<b>216</b>	<b>196</b>	<b>263</b>
Stabilisierung des Singulettzustandes in der Gasphase ( $E_T - E_S$ )	2.4 kcal/mol	0.5 kcal/mol	-3.0 kcal/mol	-4.0 kcal/mol
Anteil der identifizierten Singulettcarben-Produkte	~100%	~98%	~64%	~27%

Abbildung 35: Die Abhängigkeit zwischen der berechneten Stabilisierung des Singulettzustandes und der Produktverteilung.

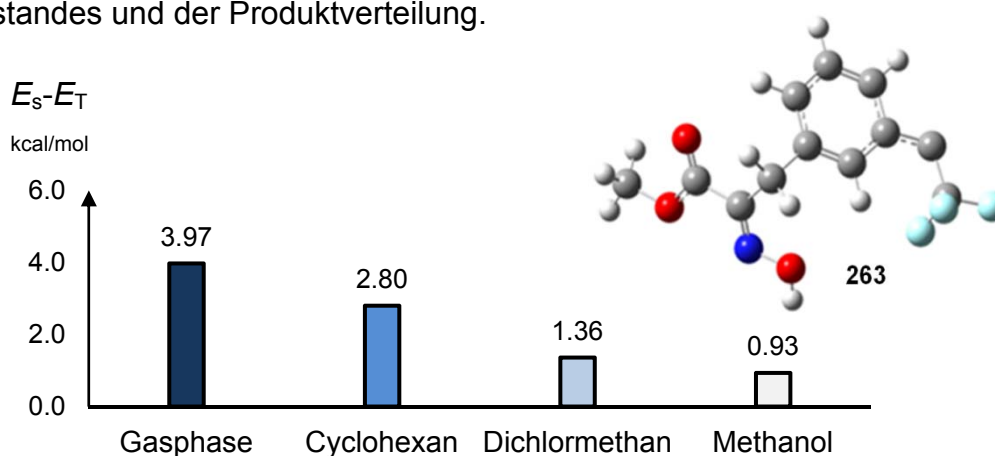


Abbildung 36: Berechnete Stabilisierung des Triplettzustandes von Carben **263** (positive Werte bedeuten eine Stabilisierung, B3LYP/6-311G(2d,2p)).

Die in Abbildung 36 gezeigten Energien befinden sich in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Die Triplett-Stabilisierung beträgt für **263** in der Gasphase 4.0 kcal/mol und sinkt im polaren Lösungsmittel DCM auf 1.4 kcal/mol ab. Anhand dieses Beispiels konnte also erneut gezeigt werden, dass die vorherige Berechnung von Carbenmultiplizitäten sinnvoll ist, wenn eine bestimmte Reaktivität, die auf die Multiplizität des Grundzustandes zurückzuführen ist, gewünscht wird.

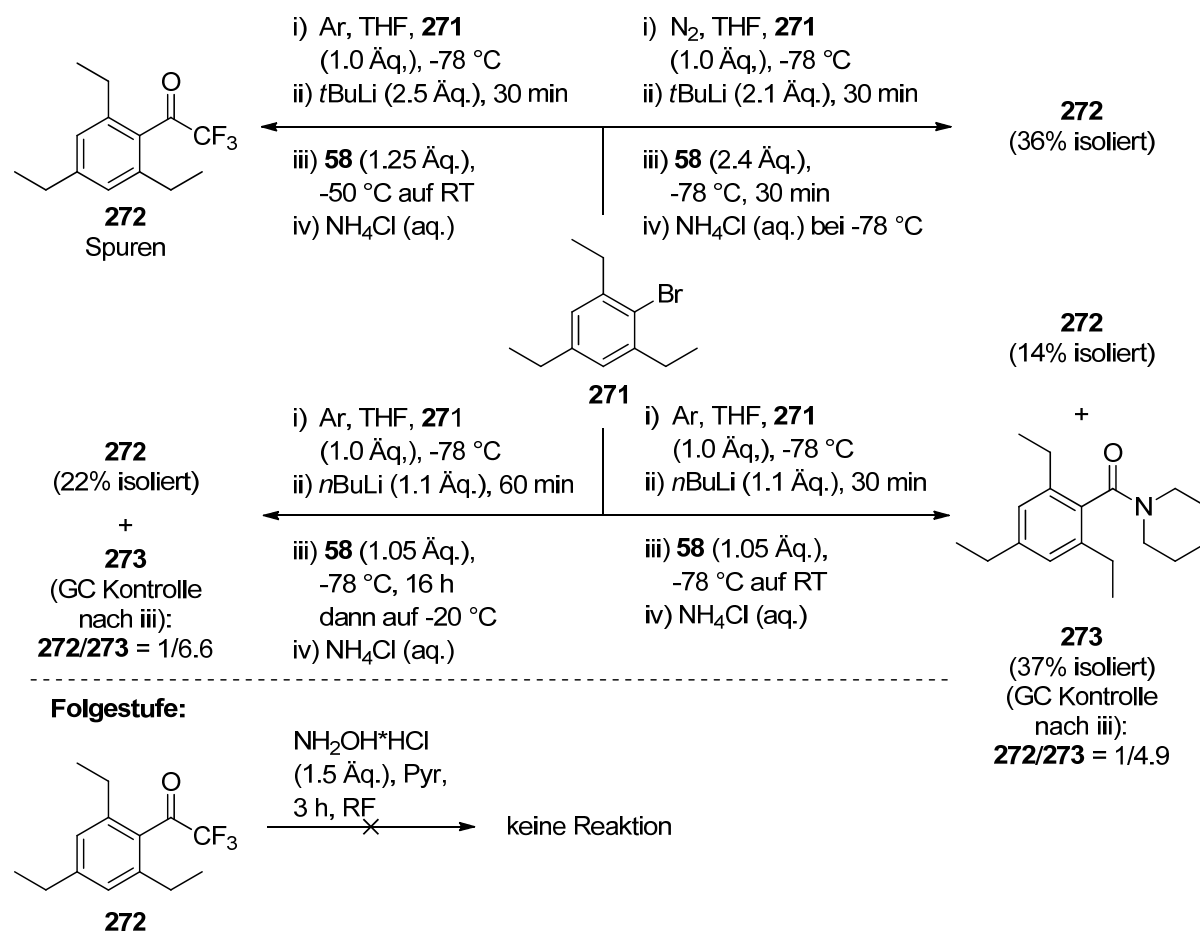
Der experimentelle Teil wird voraussichtlich für derartige Studien mit steigender Genauigkeit der theoretischen Rechnungen immer weiter eingengt, jedoch nicht ersetzt, werden können. Ein weiteres Beispiel, wie Rechnungen die Auswertung von PAL-Experimenten, aber auch anderen strukturellen Problemen, erleichtern könnten, ist im folgenden, letzten Kapitel dieser Arbeit gegeben.

## 5.6 Quantenchemische Berechnung von $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Experimente waren während der Auswertung der in dieser Arbeit vorgestellten Bestrahlungsexperimente hilfreich. Zum einen liefert das Integrieren der Peaks eine verlässliche Information über die Produktverhältnisse, zum anderen weisen verschieden substituierte Bestrahlungsprodukte charakteristische Verschiebungen auf. Die Vorhersage der chemischen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen neuer Verbindungen auf der Basis von *ab initio*-Methoden könnte von Vorteil sein, wenn neue Verbindungen entstehen, für die noch keine Literaturdaten zur Verfügung stehen. So könnte für den Fall, dass eine Verbindung nicht isoliert werden kann, durch eine NMR-Berechnung ein Strukturvorschlag untermauert werden. Andererseits könnten auch bei Fragen der Stereochemie (beispielsweise *E/Z*-Oxime), die nicht eindeutig durch vorhandene analytische Daten geklärt werden können, berechnete  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen Hinweise auf die erhaltene Struktur geben. Da während der Bearbeitung der Themen eine große Menge an  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten gesammelt wurde, schien es sinnvoll, diese Daten für die Entwicklung eines Protokolls zur Berechnung von  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen zu nutzen.

Es seien vorab die Synthesen der Trifluormethylketone **272** und **276** kurz beschrieben, deren Daten in diesem Projekt verwendet wurden, jedoch unerwartet erheblichen Aufwand kosteten und zu den entsprechenden Diazirinen umgesetzt werden sollten. Zunächst wurde versucht, das von Triethylbenzol abgeleitete Trifluoracetylbenzol **272** darzustellen. Dabei war zu erwarten, dass der notwendige Halogen/Metallaustausch nicht so einfach gelingen würde wie mit sterisch weniger anspruchsvollen Reaktionspartnern. Deshalb wurde zunächst versucht, mit 2.5 Äquivalenten  $t\text{BuLi}$ <sup>[117]</sup> bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  den Austausch durchzuführen und anschließend bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  die Reaktion mit dem 2,2,2-Trifluorpiperidinyllamid **58** durchzuführen. Das Gemisch wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktion mit wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung beendet. So konnte nur eine sehr geringe Menge einer Substanz festgestellt werden, deren GC-Elutionszeit sich von der der Edukte unterschied. Es wurde im Folgenden versucht, unter etwas weniger harschen Bedingungen mit  $n\text{BuLi}$ <sup>[116]</sup> die Reaktion durchzuführen. Diese Reaktion wurde schon bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  beendet, und durch GC-Kontrollen konnte festgestellt werden, dass der Halogen/Metallaustausch nach 30 Minuten nahezu vollständig abgelaufen

und nach der Zugabe des Elektrophils auch der größte Teil des lithiierten Aromaten umgesetzt war.



Schema 63: Optimierung der Trifluoracetylierung von 1-Brom-2,4,6-triethylbenzol (**271**).

Es konnte in diesem Experiment das gewünschte Keton **272** mit einer Ausbeute von 22% isoliert werden. Ein unbekanntes zweites Produkt, welches laut GC im 6.6-fachen Überschuss zum gewünschten Produkt gebildet wurde, konnte zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht isoliert werden. Das Experiment wurde unter fast analogen Bedingungen wiederholt, jedoch wurde nun versucht, die Produktverteilung in Richtung des gewünschten Produkts **272** durch eine Erwärmung bis auf Raumtemperatur zu erreichen. Es hätte sich unter Umständen um eine mit dem Keton **272** im Gleichgewicht vorkommende Verbindung handeln können, die erst langsam in das stabilere Keton **272** übergeht. Außerdem sollte durch die höhere Temperatur ein vollständiger Umsatz des lithiierten Aromaten stattfinden, welcher ebenfalls zu mehr Keton **272** führen würde. Da so die Ausbeute von 22% auf 14% sank und per GC die vermehrte Bildung von Nebenprodukten detektiert wurde, musste weiter nach geeigneten Reaktionsbedingungen gesucht werden. Weil in diesem Experiment das

zweite neue Produkt auch isoliert und als Piperidinylamid **273** charakterisiert worden war, stellte sich die Frage, wie die Reaktion weiter modifiziert werden könnte, um die Ausbeute an Keton **272** noch etwas zu steigern. Es schien ungeachtet des zunächst nicht geklärten Mechanismus zur Bildung des Piperidinylamids **273** sinnvoll zu vermuten, dass dieses nicht das primäre Produkt sei, da es in den Experimenten zur Bildung der Ketone **11** und **59** nie beobachtet wurde, sondern dass **273** als Folgeprodukt aus dem Keton **272** gebildet würde. Um dieser Bildung entgegen zu wirken, wurde versucht, die Reaktion bei möglichst niedrigen Temperaturen und kürzerer Reaktionsdauer durchzuführen. Die Reaktion wurde mit *t*BuLi durchgeführt und bis zur Beendigung der Reaktion bei -78 °C gehalten. Die Ausbeute an Keton **272** konnte so auf 36% gesteigert werden. Aus Sicherheitsgründen wurde während der Reaktionen mit *t*BuLi auf das Entnehmen von GC-Proben verzichtet und zusätzlich DCM im Gegensatz zu Aceton als Kühlflüssigkeit verwendet. Allen Bemühungen entgegen konnte Keton **272** nicht zum gewünschten Oxim umgesetzt werden.

Von Gribble et al. wurde bei der Umsetzung von deprotonierten Aminen mit Trifluormethylketonen vergleichbares beobachtet.<sup>[143,144]</sup> Dabei wird ein Mechanismus, welcher analog zur Haloformreaktion verläuft, angenommen.<sup>[145]</sup> Da bei der hier beschriebenen Reaktion zur Bildung des Trifluormethylketons **272** Piperidid die Abgangsgruppe am Elektrophil **58** darstellt, verwundert es nicht, dass es unter den basischen Reaktionsbedingungen zu einer solchen Reaktion gekommen ist. Zukünftige Ansätze zur Synthese der Verbindung **272** könnten von der Verwendung anderer Elektrophile wie dem später verwendeten Trifluoressigsäureethylester (**278**) profitieren. Im Vergleich zu den Synthesen der Ketone **11** und **59** ist weiterhin auffällig, dass es sich in diesen Fällen um Grignard-Reaktionen handelte. Die Kombination von *n*BuLi und Amid **58** zur Trifluoracetylierung sollte daher sorgfältig auf Alternativen geprüft werden.

Nachdem die Synthese von **272** gelungen war, wurde versucht, auch das mit einem etwas geringeren sterischen Anspruch ausgestattete Keton **276** darzustellen. Hier

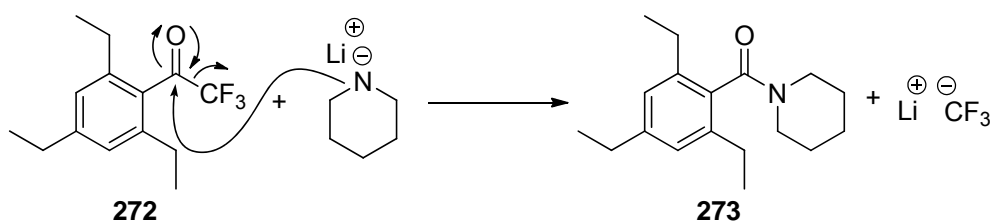
---

[143] H. L. Hassinger, R. M. Soll, G. W. Gribble, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3095-3098.

[144] G. W. Gribble, H. L. Fraser, J. C. Badenock, *Chem. Commun.* **2001**, 805-806.

[145] R. C. Fuson, B. A. Bull, *Chem. Rev.* **1934**, 15, 275-309.

wurde alternativ zur Reaktion mit *n*BuLi wie bei der Darstellung von Keton **272** versucht, eine Grignardreaktion durchzuführen.<sup>[146]</sup>



Schema 64: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des Piperidinylamids **273** aus dem Trifluormethylketon **272**.

Dabei wurde ein nicht trennbares Substanzgemisch erhalten. Deshalb wurde auf die Erfahrungen aus der vorangegangenen Ketonsynthese zurückgegriffen und die Reaktion mit *n*BuLi und Amid **58** als Elektrophil bei konstant  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, um die Bildung des zu erwartenden Nebenprodukts **275** gering zu halten. Wie jedoch bereits für **272** beschrieben, wurde anstelle des gewünschten Ketons **276** lediglich das Piperidinylamid **275** in einer Ausbeute von 27% isoliert. Es wurde deshalb nach anderen Elektrophilen gesucht. Dazu wurde Trifluoressigsäureethylester<sup>[146]</sup> (**278**) gefunden, welcher verbesserte Ausbeuten und weniger störende Nebenprodukte erwarten ließ. Die Reaktionsbedingungen wurden bis auf die Verwendung eines anderen Elektrophils im Vergleich zur optimierten Ketonsynthese von **272** nur unmerklich verändert. So konnte das Keton **276** mit einer Ausbeute von 78% isoliert werden, ließ sich jedoch nicht zum Oxim umsetzen.

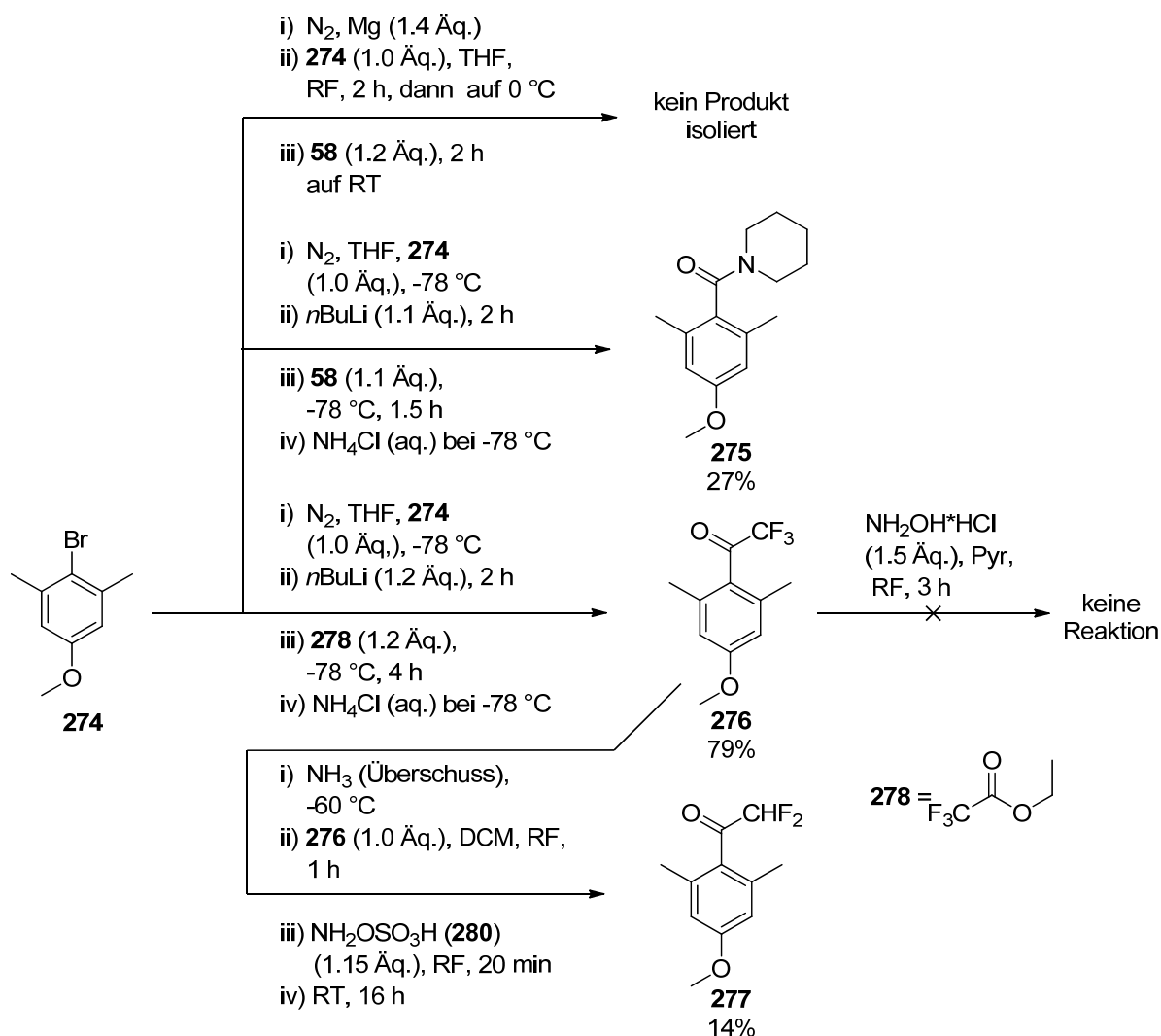
Die älteste Variante zur Synthese von Diazirinen von Schmitz und Ohme<sup>[4]</sup> umgeht die Bildung von Oximen, indem direkt das entsprechende Diaziridin durch die Umsetzung des Ketons mit Ammoniak und HOASA (**280**) erhalten wird. Bei dieser Reaktion wird zunächst ein Imin gebildet, welches nukleophil vom HOASA-Stickstoff angegriffen wird. Das tetraedrische Intermediat reagiert über eine  $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ -Reaktion zum Diaziridin, wobei Sulfat als Abgangsgruppe entsteht. Diese Reaktion lieferte bei der eigenen Synthese entgegen der Erwartung nicht das gewünschte Diaziridin, sondern das einfach defluorierte Keton **277**. Eine derartige Reaktion ist nicht bekannt, deshalb kann über einen Reaktionsmechanismus nur spekuliert werden. Umsetzung von Trifluormethylketonen mit Mg und TMS-Cl hatte einen Difluorsilylenolether geliefert.<sup>[147]</sup> Denkbar ist die Bildung eines 1,1-Difluorenols als Intermediat. Da das

[146] X. Creary, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5026-5030.

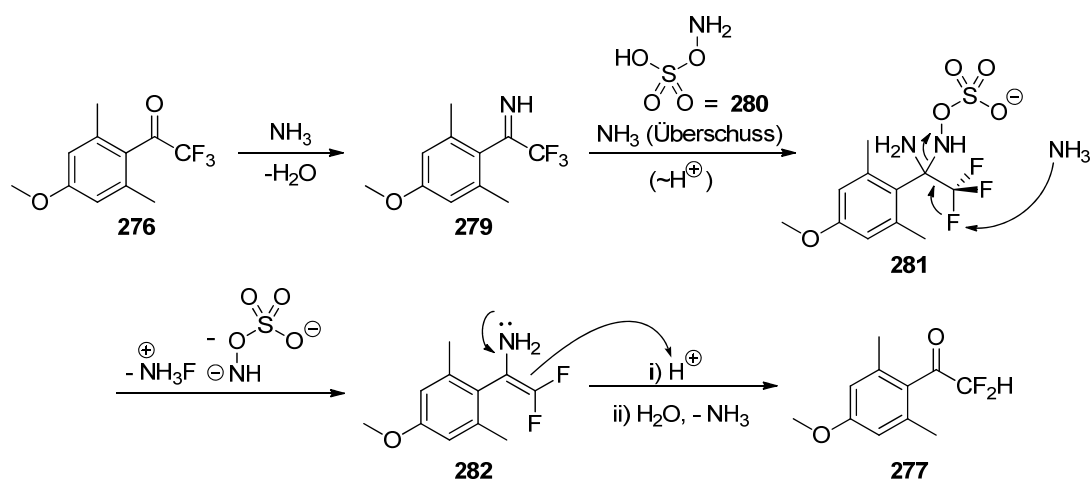
[147] G. K. S. Prakash, J. Hu, G. A. Olah, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 357-362



Keton **276** zunächst nur in der Gegenwart von  $\text{NH}_3$  gerührt wird, wird die Bildung des Imins **279** angenommen.



Schema 65: Experimente zur Synthese des Trifluormethylketons **276**.



Schema 66: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des defluorierten Ketons **277** aus dem Keton **276** durch die Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  und HOASA (**280**).

Entgegen der Rolle, die HOASA (**280**) bei der analogen Umsetzung mit Dialkylketonen einnimmt (die Einführung von Stickstoff mit einer Abgangsgruppe zur Dreiringbildung durch eine intramolekulare  $S_N$ -Reaktion), könnte hier vermutet werden, dass HOASA (**280**) komplett als Abgangsgruppe einer Eliminierungsreaktion dient.

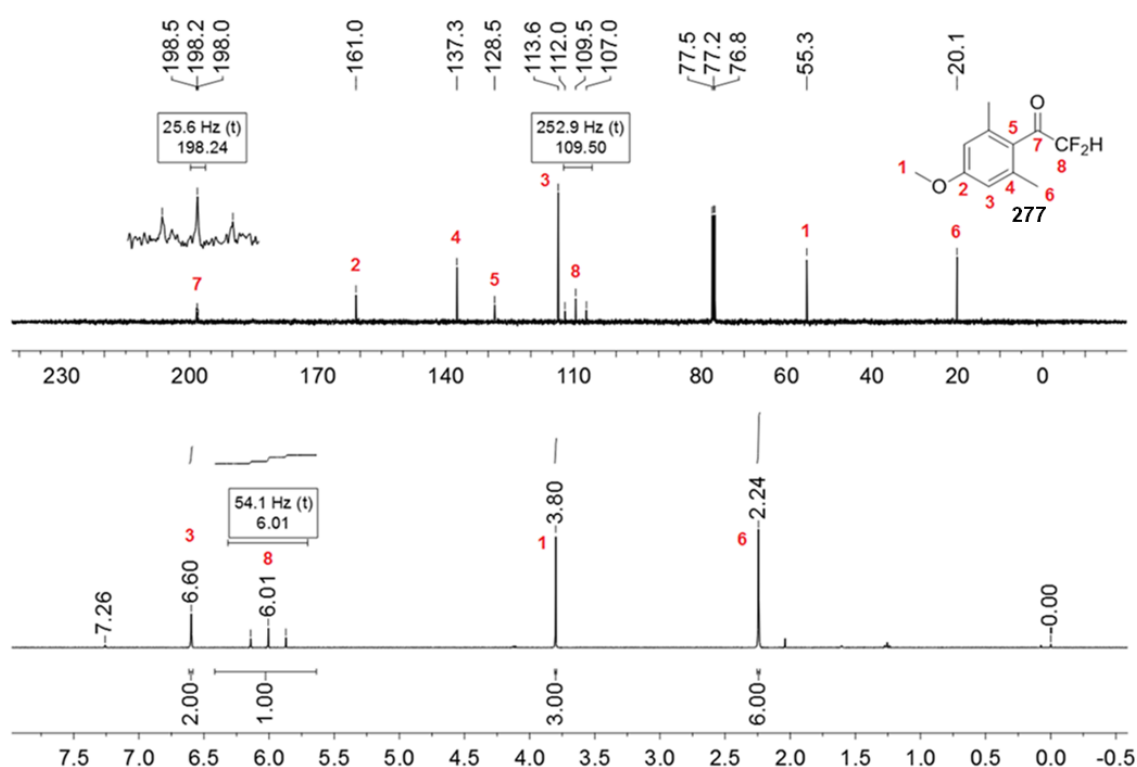


Abbildung 37:  $^{13}\text{C}$ - (oben) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **277** mit einer Zuordnung der erhaltenen Signale ( $\text{CDCl}_3$ ,  $^{13}\text{C}$  = 100 MHz,  $^1\text{H}$  = 400 MHz).

Zusätzlich könnte diese Reaktion durch die Verwendung von Ammoniak als Lösungsmittel begünstigt werden. Würde die Reaktion einen  $E1$ -artigen Verlauf nehmen, könnte  $\text{NH}_3$  das abgespaltene Hydroxylaminsulfonsäureanion als polares Lösungsmittel stabilisieren (s. Schema 66). Das entstehende Difluorenamin **282** könnte durch eine Protonierung zum entsprechenden Difluorimin tautomerisieren, welches im wässrigen Medium zum Keton **277** hydrolysiert würde.

In Abbildung 37 sind die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der  $\text{CHF}_2$ -Verbindung **277** zu sehen. In beiden Fällen wird eine Signalaufspaltung der zu Fluor benachbarten Kerne beobachtet. Es handelt sich immer um Triplets mit den zu erwartenden Kopplungskonstanten ( $^1J_{\text{CF}} = 252.9 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 25.6 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{FH}} = 6.0 \text{ Hz}$ ).

Abbildung 38 zeigt zusammenfassend die in dieser Arbeit gemessenen chemischen Verschiebungen, gegliedert nach den jeweiligen funktionellen Gruppen in  $\alpha$ -Position

zur  $\text{CF}_3$ -Gruppe, die die derzeitigen bekannten Verschiebungstabellen um nützliche Vergleichswerte erweitert.

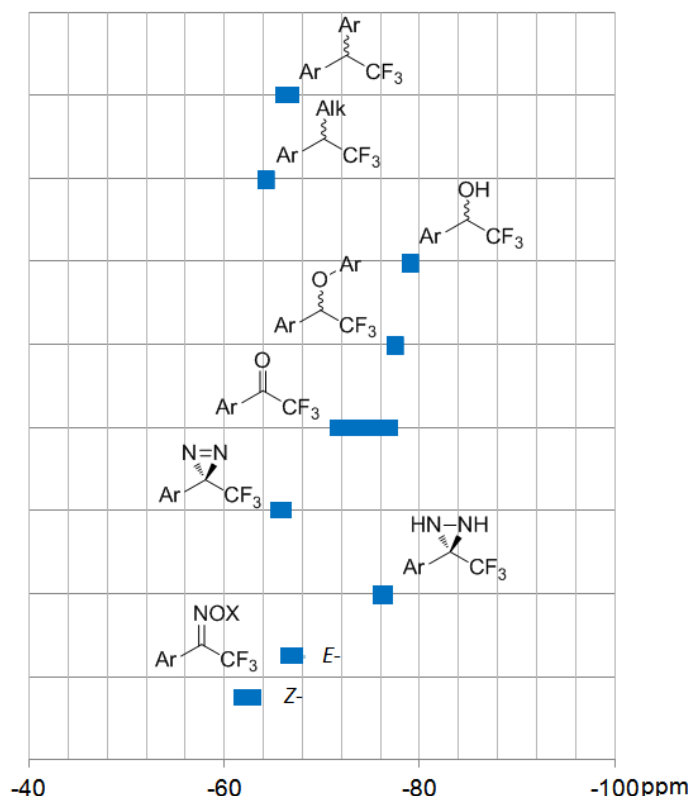


Abbildung 38: In dieser Arbeit experimentell bestimmte Bandbreite  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischer Verschiebungen, sortiert nach funktionellen Gruppen.

Der zu erwartende Bereich für den hier beschriebenen Typ von Verbindungen umfasst etwa 20-30 ppm. Nur wenige Arbeiten beschäftigen sich überhaupt mit der chemischen Verschiebung verschiedener fluorhaltiger Gruppen und grenzen die Bandbreite nur grob ein.<sup>[148,149]</sup>

Es wird deshalb im Folgenden darum gehen, derartige Verbindungen anhand ihrer berechneten chemischen  $^{19}\text{F}$ -NMR Verschiebung richtig zuordnen zu können. Sollen die chemischen Verschiebungen auf quantenchemischem Weg berechnet werden, so müssen in den Hamiltonoperator ( $H$ ), der die Beiträge der Energie innerhalb der elektronischen, zeitunabhängigen Schrödingergleichung<sup>[150]</sup> (Gl. 1) trägt und in die Wellenfunktion  $\Psi$ , die alle Eigenschaften der Elektronen des Moleküles beschreibt, die Abhängigkeiten der Energie vom Magnetfeld  $B_0$  und dem magnetischen Moment  $\mu_b$  des Kerns integriert werden. Eine Möglichkeit zur Berechnung liefert die auf

[148] F. J. Weigert, K. J. Karel, *J. Fluorine Chem.* **1987**, 37, 125-149.

[149] J. C. Sloop, *Reports in Organic Chemistry* **2013**, 3, 1-12.

[150] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789-807.

Ditchfield zurückgehende GIAO-Methode, auf deren mathematischen Hintergrund verwiesen wird.<sup>[150,151,152]</sup>

Auch für andere biologische oder pharmazeutische Fragestellungen könnte ein zuverlässiges Verfahren zur Berechnung von  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen ein sinnvolles Hilfsmittel werden,<sup>[153]</sup> besonders, wenn in Betracht gezogen wird, dass ein großer Teil der Ungenauigkeiten bei computerchemischen Rechnungen auf die heute noch nicht ausreichende Geschwindigkeit der Rechner zurückgeht, die genauere Rechnungen unpraktikabel machen.

$$H(\mu_b, B_0) \cdot \Psi(\mu_b, B_0) = E(\mu_b, B_0) \cdot \Psi(\mu_b, B_0) \quad \text{Gl. 1}$$

Aufgrund der hohen Substituentenempfindlichkeit des  $^{19}\text{F}$ -Kerns decken Organofluorverbindungen einen Shift-Bereich von 300 ppm ab.<sup>[154]</sup> Die Grenze der Genauigkeit liegt für Fluor heute bei ca. 2 ppm, wenn CCSD(T)-Berechnungen mit großen Basissätzen an Molekülen mit wenigen Freiheitsgraden durchgeführt werden.<sup>[155]</sup> Im hier beschriebenen Projekt wurde hingegen versucht, ein Protokoll zu entwickeln, um mit vertretbarem Rechenaufwand möglichst gute Ergebnisse zu erreichen.

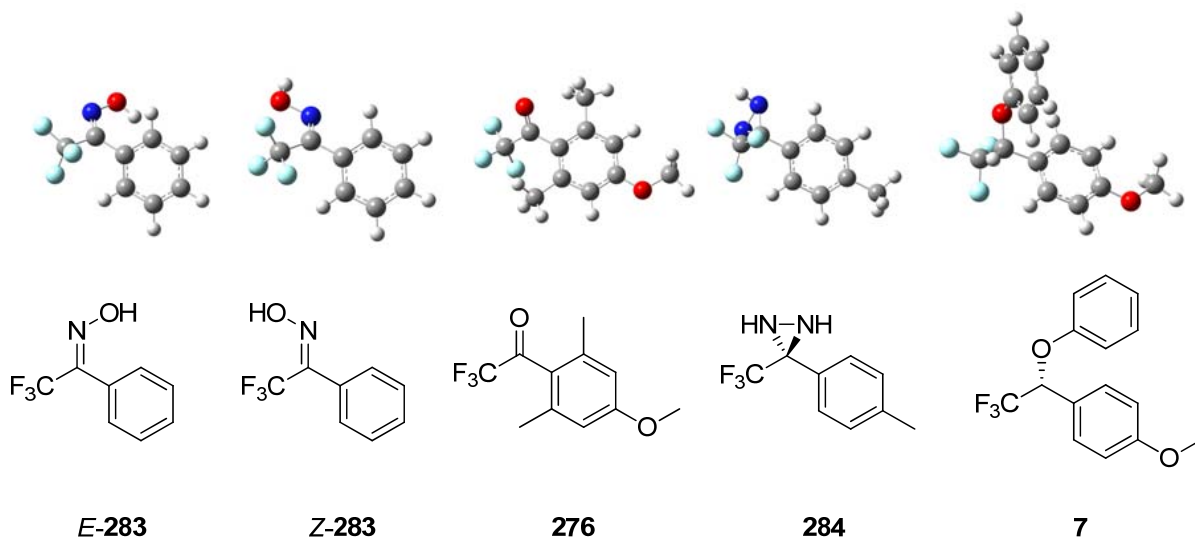


Abbildung 39: Satz an Molekülen, die zur Methodenevaluierung geometrieoptimiert wurden (B97D/6-31G\*).

[151] S. T. Epstein, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2897-2898.

[152] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251-8260.

[153] I. Ojima, *ChemBioChem* **2004**, 5, 628-635.

[154] G. Saielli, R. Bini, A. Bagno, *Theor. Chem. Acc.* **2012**, 131, 1140-1150.

[155] M. E. Harding, M. Lenhart, A. A. Auer, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 244111-244121.

Im ersten Schritt wurde eine geeignete Rechenmethode evaluiert. Aus diesem Grund wurden zunächst die fünf in Abbildung 39 gezeigten Moleküle geometrieoptimiert (B97D/6-31G(d)) und die Konformere mit der niedrigsten gefundenen Energie für  $^{19}\text{F}$ -NMR-Berechnungen mit verschiedenen Funktionalen und Basissätzen verwendet. Basierend auf DFT-Rechnungen wurden zwei Funktionalen, das B3LYP-<sup>[93,94,95,96]</sup> und das B97D-Funktional<sup>[156]</sup> jeweils mit und ohne Lösungsmittel ( $\text{CHCl}_3$ , PCM-Modell) untersucht. Kombiniert wurden diese Funktionalen mit drei verschiedenen Basissätzen (6-31G(d), 6-311G++(2d,2p), 6-311G+(3df,3dp)), wie sie in Gaussian09<sup>[92]</sup> verwendet werden.

Die Ergebnisse dieser ersten Untersuchung zeigen deutlich, dass die Kombination des B3LYP-Funktionalen mit dem 6-311G++(2d,2p)-Basissatz mit einer durchschnittlichen Abweichung vom experimentellen Wert von 1.9 ppm in  $\text{CHCl}_3$  (PCM), die besten Ergebnisse liefert (s. Abbildung 40). So wurde festgestellt, dass in diesem Fall das B3LYP-Funktional dem moderneren B97D-Funktional, welches mit Korrekturbeiträgen für Dispersionskräfte bei nichtkovalenten Wechselwirkung gute Ergebnisse bei der Geometrieoptimierung liefert, überlegen ist.

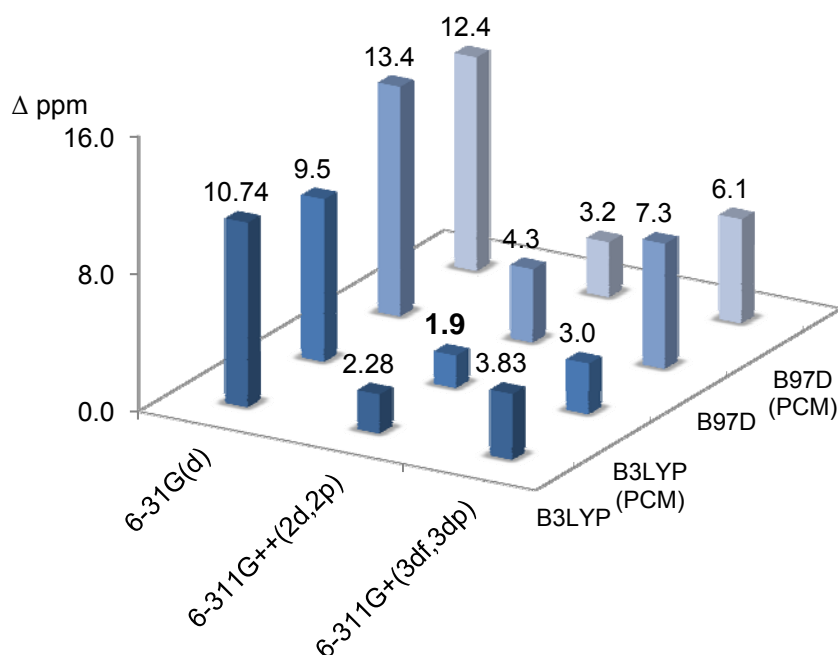
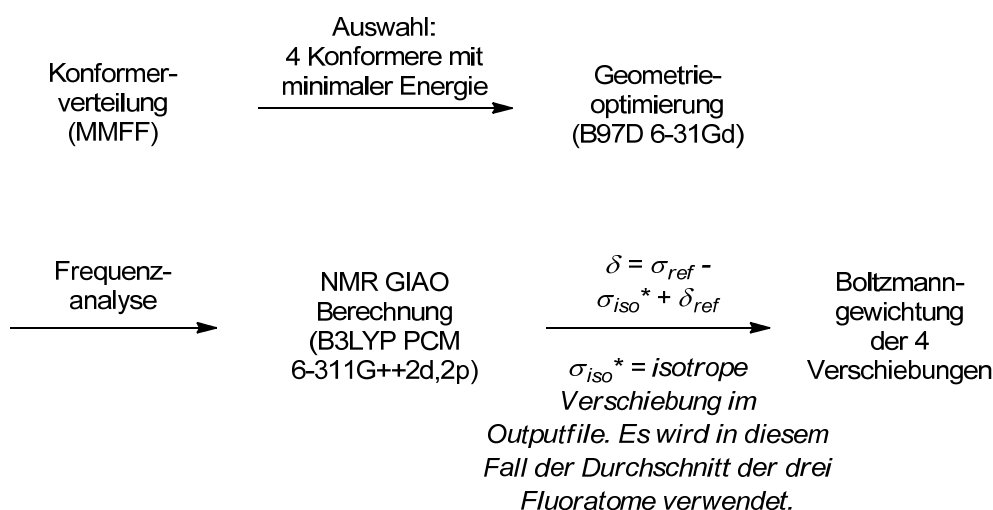


Abbildung 40: Ergebnis der Methodenevaluierung. Abgebildet wird die durchschnittliche Abweichung des Betrags vom experimentellen Wert.

[156] S. J. Grimme, *Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787-1799.

Um Rechenzeit zu sparen, wurde beschlossen, für Moleküle mit einer größeren Anzahl an Freiheitsgraden zunächst eine Voroptimierung auf Basis einer einfachen Kraftfeldmethode durchzuführen. Für diese Aufgabe wurde das MMFF-Kraftfeld<sup>[127]</sup> gewählt. Mit diesem Kraftfeld wurden der Monte-Carlo-Methode,<sup>[157]</sup> wie sie in Spartan08<sup>[158]</sup> implementiert ist, folgend die vier Konformere mit der niedrigsten Energie bestimmt und die erhaltenen Geometrien im Anschluss daran mit einer quantenmechanischen Methode optimiert (B97D/6-31G(d)). Falls weniger als vier Konformere gefunden wurden, wurde mit der maximalen Anzahl der gefundenen Konformere weitergerechnet. Anschließend wurden GIAO-NMR-Berechnungen durchgeführt (B3LYP(PCM)/6-311G++(2d,2p), PCM = CHCl<sub>3</sub>) als Referenz wurde C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> ( $\sigma_{\text{ref}} = 333.5708$ ) analog berechnet, dessen chemische <sup>19</sup>F-NMR-Verschiebung für reale Experimente bei -164.9 ppm ( $\delta_{\text{ref}}$ ) zu finden ist. Folglich wurden die erhaltenen Verschiebungen wie folgt berechnet:



Schema 67: Schematisch dargestelltes Vorgehen bei der Berechnung der <sup>19</sup>F-NMR-chemischen Verschiebungen.

[157] P. Ojeda, M. E. Gardá, A. Londoño, N.-Y. Chen, *Biophys. Jour.* **2009**, *96*, 1076-1082.

[158] Spartan08, Y. Shao, L. F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. DiStasio, R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Y. Lin, T. Van Voorhis, S. H. Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C.-P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khallilulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Z. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. M. Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. D. Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. L. Woodcock, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, D. M. Chipman, F. J. Keil, A. Warshel, W. J. Hehre, H. F. Schaefer, J. Kong, A. I. Krylov, P. M. W. Gill, M. H.-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3172-3191.

Um die Genauigkeit der Rechnung zu erhöhen, wurden die maximal vier erhaltenen chemischen Verschiebungen pro Molekül (eine je Konformer) über eine Boltzmann-Gewichtung ( $T = 298.13 \text{ K}$ ) mit ihrer berechneten Energie in die absolute chemische Verschiebung eingerechnet. Das ist sinnvoll, da in der Realität ebenfalls eine derartige Verteilung der Konformere in Lösung zu finden ist und sich deshalb der im NMR-Spektrum zu beobachtende Peak aus dem Anteil aller enthaltenen Konformere ergibt. Die Gewichtung wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Boltzmann Gewichtung} = \frac{e^{-\frac{E_n - E_1}{kT}}}{\sum_{E_1}^{E_n} e^{-\frac{E_n - E_1}{kT}}} \quad \text{Gl. 2}$$

Dabei ist  $E_n$  die Energie des n-ten Moleküls und  $E_1$  die Energie des Moleküls mit der niedrigsten Energie.

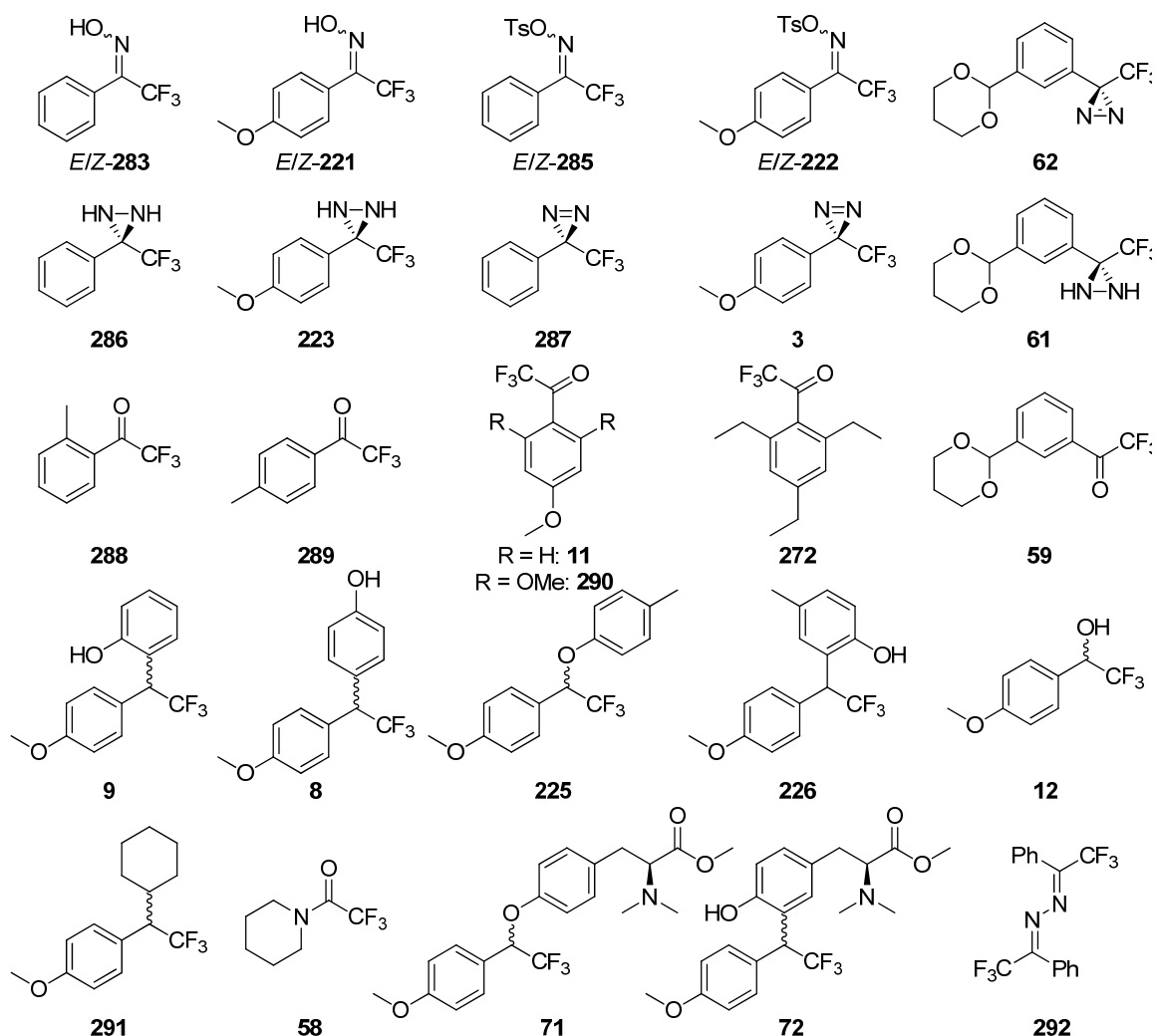


Abbildung 41: Darstellung aller für diese Studie verwendeten Moleküle.

Die Anwendbarkeit des gezeigten Protokolls wurde für 30 Moleküle (für die Oxime **221**, **222**, **283** und **285** wurden jeweils beide Stereoisomere berechnet) überprüft.

Abbildung 41 zeigt die berechneten Moleküle, Tabelle 1 die berechnete chemische Verschiebung ( $\delta_{\text{calc}}$ ), die gemessenen chemischen Verschiebungen ( $\delta_{\text{exp}}$ ) und die Abweichung dieser Werte voneinander ( $\delta_{\text{calc}} - \delta_{\text{exp}}$ ). Für das Azin **292** wurde entgegen dem beschriebenen Protokoll nur das niedrigste (*E,E*)-Konformer gewichtet, da hier wie im Fall der Oxime von einer, bei Raumtemperatur festen, Konformation ausgegangen werden kann. Hieraus ergab sich zusammengefasst eine Standardabweichung von 2.9 ppm mit Boltzmannengewichtung und von 3.2 ppm ohne Boltzmannengewichtung. Die minimale Abweichung lag bei 0.1 und die maximale bei 4.8 ppm.

Tabelle 1: Zusammenfassung der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Berechnungen (GIAO, B3LYP/6-311G++(2d,2p), PCM =  $\text{CHCl}_3$ ).

Eintrag	$\delta_{\text{calc}}$	$\delta_{\text{exp}}$	$\Delta^{19}\text{F}$	Eintrag	$\delta_{\text{calc}}$	$\delta_{\text{exp}}$	$\Delta^{19}\text{F}$
<i>E</i> - <b>283</b>	-63.4	-67.2	3.8	<b>289</b>	-68.8	-71.7	2.9
<i>Z</i> - <b>283</b>	-58.8	-62.9	4.1	<b>290</b>	-73.1	-76.9	3.8
<i>E</i> - <b>221</b>	-63.4	-66.6	3.2	<b>272</b>	-73.8	-76.8	3.0
<i>Z</i> - <b>221</b>	-58.4	-62.8	4.4	<b>59</b>	-68.8	-71.8	3.0
<i>E</i> - <b>285</b>	-63.2	-67.2	4.0	<b>9</b>	-69.4	-66.2	3.2
<i>Z</i> - <b>285</b>	-58.0	-61.8	3.8	<b>8</b>	-69.7	-66.8	2.9
<i>E</i> - <b>222</b>	-63.4	-66.2	2.8	<b>225</b>	-81.0	-77.4	3.6
<i>Z</i> - <b>222</b>	-57.1	-61.9	4.8	<b>226</b>	-68.4	-66.1	2.3
<b>62</b>	-63.2	-65.6	2.4	<b>12</b>	-83.4	-78.9	4.5
<b>286</b>	-76.6	-76.0	0.6	<b>291</b>	-66.4	-64.1	2.3
<b>222</b>	-76.5	-76.2	0.3	<b>58</b>	-69.3	-69.4	0.1
<b>287</b>	-63.2	-65.7	2.5	<b>71</b>	-78.1	-77.4	0.7
<b>3</b>	-63.4	-66.1	2.7	<b>11</b>	-68.7	-71.4	2.7
<b>61</b>	-76.4	-75.9	0.5	<b>72</b>	-68.6	-66.1	2.5
<b>288</b>	-68.6	-71.7	-3.1	<b>292</b>	-63.6	-67.6	4.0

Um ein besseres Gefühl für die erhaltenen Ergebnisse zu bekommen, wurde im nächsten Schritt versucht, diese Methode zu nutzen, um jeweils die richtige chemische  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebung den Stereoisomeren des Oxims **283** zuzuordnen (diese Verbindung wird im Experiment immer als Gemisch der *E/Z*-Stereoisomere erhalten). Berechnet wurden für Oxim **283** für das *E*-Stereoisomer -63.4 ppm und für das *Z*-Stereoisomer -58.8 ppm, gemessen wurden die Werte -67.2 und -62.9 ppm.



Folglich war die Frage zu klären, ob in diesem Fall die chemischen Verschiebungen für *E*-**283** und *Z*-**283** jeweils um 3.8 bzw. 4.1 ppm zu hoch berechnet wurden (also die relativen chemischen Verschiebungen richtig berechnet wurden) oder ob die Rechnungen genau das Gegenteil von der Realität abbildeten ("*E* = *Z*" und umgekehrt). Dazu war es notwendig, die experimentellen chemischen Verschiebungen sicher zuordnen zu können. Hierzu eignen sich  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Experimente, noch sicherer ist allerdings eine Kristall-Strukturanalyse. Durch dreijähriges Lagern bei Raumtemperatur isomerisierte das Oxim **283** langsam zu einem Stereoisomer, von welchem eine Röntgenstruktur erhalten wurde (s. Abbildung 42). Klar ist die *E*-Konfiguration der Doppelbindung zu erkennen. Von dieser Verbindung konnte ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum gemessen und die Vermutung bestätigt werden, dass die chemischen Verschiebungen relativ zueinander richtig berechnet wurden ( $\Delta\delta_{\text{exp}} = 4.3 \text{ ppm}$ ,  $\Delta\delta_{\text{calc}} = 3.8 \text{ ppm}$ ), jedoch beide ca. 4 ppm zu positiv. Für das tosylierte Oxim **285** konnte ähnlich verfahren werden.

Im Unterschied zum Oxim **283** wurde hier ein Stereoisomer chromatographisch abgetrennt und kristallisiert. Auch für diese Verbindung wurde die relative  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebung richtig berechnet ( $\Delta\delta_{\text{exp}} = 5.4 \text{ ppm}$ ,  $\Delta\delta_{\text{calc}} = 5.2 \text{ ppm}$ ). Es stellte sich die Frage, ob der Fehler, der zu einer Abweichung der chemischen Verschiebung in eine bestimmte Richtung führt, auf geometrische Abweichungen der optimierten Strukturen von der Realität zurückzuführen war, also abhängig vom Level der Geometrieoptimierung oder ob die Genauigkeit der NMR-Berechnungen auf dem verwendeten Niveau derartige Abweichungen erwarten lässt. In dieser Studie wurde beobachtet, dass die  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen aller Oxime als zu positiv berechnet wurden. Deshalb wurde *E*-**221** (Abweichung von 2.8 ppm vom experimentellen Wert) erneut geometrieoptimiert (B97D/6-311G(2d,2p)) und mit diesem höheren Basissatz eine Geometrie erhalten, für die erneut die  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemische Verschiebung berechnet wurde. Es stellte sich heraus, dass in diesem Fall die Abweichung vom NMR-Experiment von +2.8 ppm auf +0.9 ppm verringert werden konnte.

Es scheint deshalb sinnvoll, mehr Rechenzeit in die Geometrieoptimierung zu investieren, falls die Größe und die Anzahl der Moleküle dies zulassen. Im Allgemeinen zeigt sich, trotz der genannten Abweichungen, dass die Berechnung von  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen sinnvolle und interpretierbare Ergebnisse liefert.

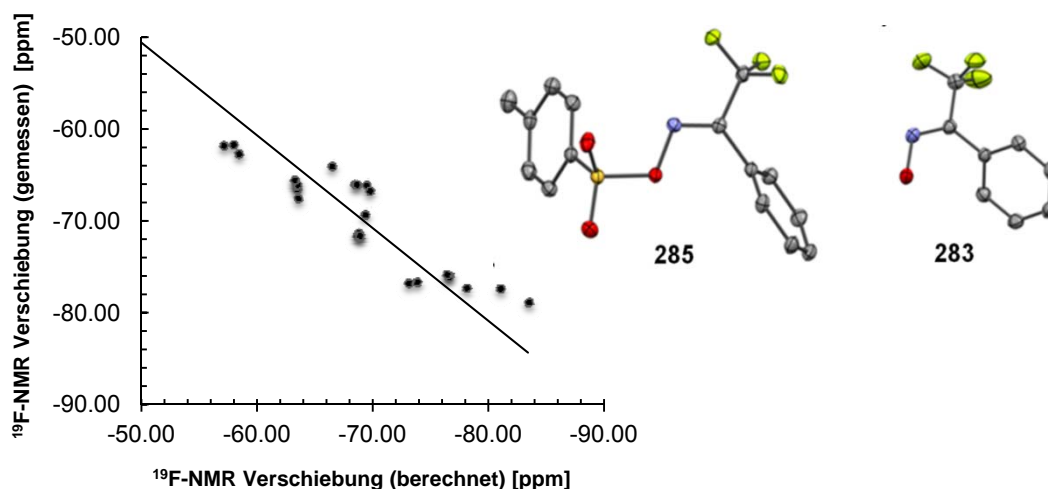


Abbildung 42: Die erhaltenen Kristallstrukturen der Verbindungen *E*-**283** und *E*-**285**, sowie eine Auftragung der experimentellen gegen die berechneten  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen.

Ein bisher nicht genannter Vorteil der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Berechnung von Molekülen mit  $\text{CF}_3$ -Gruppen besteht darin, dass durch die drei Fluoratome schon bei der Bildung des Durchschnitts der drei isotropen Verschiebungen ( $\sigma_{iso}$ ) ein gemittelter Wert entsteht, der das Entstehen größerer Fehler zusätzlich zur Boltzmann-Gewichtung (hier vier Konformere) einschränkt (s. Schema 67). Abbildung 43 zeigt die einzelnen erhaltenen isotropen Verschiebungen von Alkohol **12** in einer gestaffelten Newman-Projektion. Würde der Alkohol **12** anstelle einer  $\text{CF}_3$ - über eine  $\text{CH}_2\text{F}$ -Gruppe verfügen, müsste entsprechend Abbildung 43 bereits mit einem Fehler durch unterschiedliche Konformationen (Rotation um die F-C-C-O-Achse) von ca. 14 ppm gerechnet werden. Um diesen Fehler auszugleichen, müssten die, wahrscheinlich energetisch sehr ähnlichen, drei zusätzlichen Konformere mit eingerechnet werden. Aus vier ursprünglich verwendeten Konformeren würden sich so 12 Konformere ( $4 \times 3$ ) ergeben, um ein qualitativ vergleichbares Ergebnis erwarten zu können.

Es stellte sich aufgrund der beobachteten *E/Z*-Isomerisierung von **283** die Frage, wie diese abgelaufen sein könnte und warum eine derartig lange Zeit vonnöten war, um eine vollständige Isomerisierung zu beobachten. Mittels der QST3-Methode<sup>[123,124]</sup> (B97D/6-31G\*), die es ermöglicht, in Gaussian09<sup>[92]</sup> neben dem Produkt und dem Edukt noch einen Vorschlag für den Übergangszustand einzugeben, wurden verschiedene Möglichkeiten der Isomerisierung untersucht. Zum einen war es

möglich, dass es zu einer Rotation um die Doppelbindung kam, wie sie für Alkene beobachtet wird.<sup>[159]</sup>

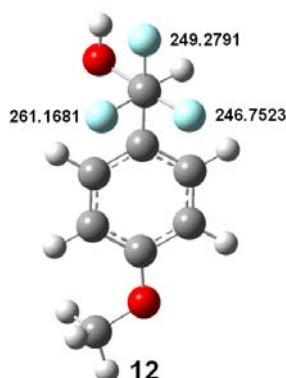


Abbildung 43: Die berechneten isotropen Verschiebungen der  $^{19}\text{F}$ -Atome von Verbindung **12**.

Auch eine Isomerisierung über die entsprechende Nitrosoverbindung wäre denkbar.<sup>[160]</sup> Andererseits war auch ein sogenannter „lateral shift“ Mechanismus<sup>[159]</sup> denkbar, der über einen linearen Übergangszustand zur Isomerisierung führt (s. Abbildung 44).

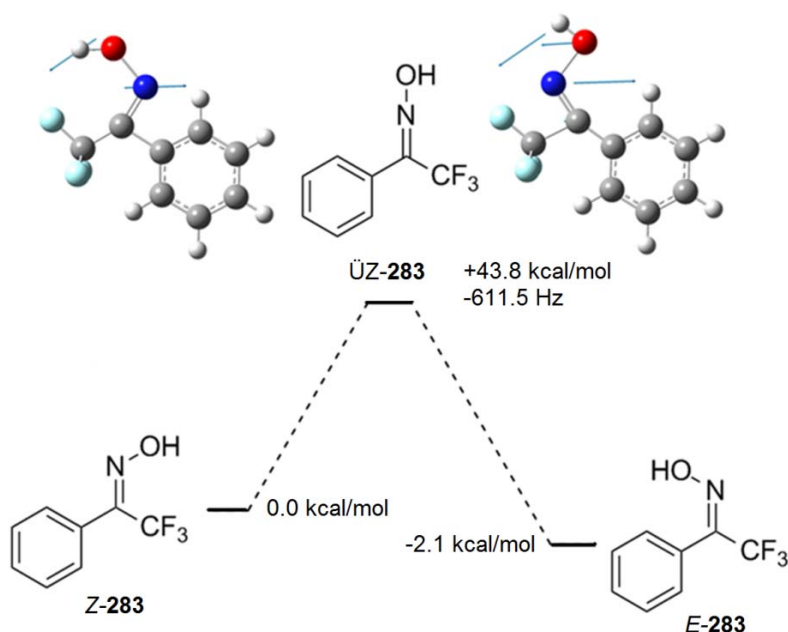


Abbildung 44: Die in beide Richtungen maximal ausgelenkte Schwingung des Übergangszustandes aus der Frequenzrechnung zur *E/Z*-Isomerisierung von Oxim **283**.

[159] D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, C. G. McCarty, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2775-2786.

[160] J. A. Long, N. J. Harris, K. Lammertsma, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6762-6767.

Für die Rotation um die Doppelbindung konnte kein Übergangszustand gefunden werden. Ein linearer Übergangszustand mit einer negativen Frequenz ( $-611.5$  Hz) konnte hingegen gefunden werden. Dabei schwingt das Stickstoffmolekül wie in Abbildung 44 gezeigt hin und her. Die Energie, die notwendig ist um diesen Übergangszustand zu erreichen, beträgt  $43.8$  kcal/mol. Dabei ist das *E*-Isomer mit  $2.1$  kcal/mol stabilisiert. Die hohe Aktivierungsenergie würde erklären, warum die Isomerisierung bei Raumtemperatur eine derartig lange Zeit in Anspruch nahm. Auch andere Arbeitsgruppen finden in der Gasphase lediglich einen, wie hier beschriebenen, linearen Übergangszustand.<sup>[161]</sup>

Die eigentliche Motivation für die NMR-Berechnungen lag besonders im Vorhaben, für die Interpretation von PAL-Experimenten ein Werkzeug zu schaffen, welches in der Lage ist, bei Unsicherheiten in der Interpretation von Bestrahlungsspektren sinnvolle Ratschläge zu geben. Aus diesem Grund wurden die Produkte der Bestrahlung des Diazirins **3** mit *L*-*N,N*-Dimethyltyrosinmethylester **71** und **72** ebenfalls berechnet (s. Kapitel 5.1). Der Ether **71** lag mit  $+0.7$  ppm über dem experimentellen Ergebnis, für das Photoaddukt **72** wurde ein Wert von  $+2.5$  ppm berechnet. Auch in diesem Fall sind die Ergebnisse zufriedenstellend, vor allem, wenn in Betracht gezogen wird, dass beide Moleküle wie die Oxime **283** und **285** in guter Übereinstimmung relativ zueinander berechnet wurden ( $\Delta\delta_{\text{exp}} = 11.3$  ppm,  $\Delta\delta_{\text{calc}} = 9.5$  ppm).

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass die Berechnung von chemischen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen ein hilfreiches Werkzeug bei der Interpretation der oben beschriebenen PAL-Experimente sein kann. Allerdings können Moleküle mit verschiedenen Substituenten an der  $\text{CF}_3$ -Gruppe mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit erst voneinander unterschieden werden, wenn sie ca.  $8$ - $9$  ppm auseinander liegen.

Abschließend soll in einem Vergleich das Ergebnis der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Berechnungen bewertet werden. Mit modernen DFT-Berechnungen ist es möglich, eine durchschnittliche Abweichung von  $0.12$  ppm für  $^1\text{H}$ -NMR-Berechnungen (GIAO/B3LYP/aug-cc-pVDZ)<sup>[162]</sup> zu erreichen. Derartige Berechnungen werden heute durchgeführt, um beispielsweise Diastereomere von Monoterpenen eindeutig

[161] P. I. Nagy, J. Kökösi, A. Gergely, A. Rácz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7861-7868.

[162] R. Jain, T. Bally, P. R. Rablen, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4017-4023.

zuordnen zu können.<sup>[163]</sup> Die Skala von  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen beträgt ca. 10 ppm. Dieses Verhältnis ergibt eine durchschnittliche Abweichung von 1.2%. Wird diese Bewertung auf das vorgestellte Protokoll mit der oben genannten Skala von 300 ppm für  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen angewendet, wird eine durchschnittliche Abweichung von unter einem Prozent erhalten (0.83%, durchschnittliche Abweichung = 2.5 ppm). Das Verhältnis von Rechenaufwand und Ergebnis ist deshalb durchaus positiv zu bewerten.

---

[163] B. Wang, A. T. Dossy, S. S. Walse, A. S. Edison, K. M. Merz, *J. Nat. Prod.* **2009**, 72, 709-713.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Analytik, Geräte, Reagenzien und Arbeitsmethoden

#### Synthese:

##### - Chemikalien

Es wurden Chemikalien der Firmen Aldrich, Acros, Fluka, Merck und Honeywell in hoher Qualität verwendet und ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders erwähnt, ohne Schutzgas durchgeführt. Für Methanol, *tert*-Butylmethylether oder Aceton beinhaltende Reinigungsschritte wurden Lösungsmittel der Firma Honeywell in analytischer Qualität verwendet. Sonstige Reinigungsschritte wurden mit destillierten Lösungsmitteln in technischer Qualität durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten für isolierte Verbindungen beziehen sich, sofern nicht anders vermerkt, auf gereinigte Verbindungen. Eine Ausnahme bilden die Bestrahlungsexperimente, bei welchen ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Übersichtsspektrum zur Deutung der Produktverhältnisse innerhalb der Substanzgemische verwendet wurde.

##### - Bestrahlungen

Bestrahlungsreaktionen wurden mit dem Rayonet-Bestrahlungsreaktor RPR-200 der Firma Southern New England Ultraviolet Co. Inc. durchgeführt. Es wurden jeweils acht im Halbkreis angeordnete Lampen vom Typ RRR-3500 Å mit je  $9200 \text{ mW/cm}^2$  verwendet. Die Proben wurden im Zentrum des Reaktors platziert (ca. 12.5 cm Abstand von der Lichtquelle). Es wurde entweder AR-Glas oder Borosilikatglas verwendet.

#### Chromatographische Methoden Dünnschichtchromatographie:

Es wurden Kieselgel 60  $F_{254}$  Aluminiumfolien der Firma Merck verwendet. Der Nachweis der Zonen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung mit UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ). Zusätzlich wurden Hydroxygruppen durch schwefelsaure Vanillinlösung (1.5 g Vanillin, 20 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 150 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 25 mL EtOH) und anschließendes Erhitzen angefärbt. Der angegebene Wert beschreibt den  $R_f$ -Wert, für dessen Berechnung die Laufstrecke der Verbindung (Mitte des Punktes oder der Linie) durch die Laufstrecke der Lösungsmittelfront geteilt wird. Als HPLC-Säule wurde

eine Phenomenex Luna RP18 (5  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Der Flow betrug, soweit nicht anders vermerkt, 4.6 mL/min.

- **Säulenchromatographie:**

Es wurde Kieselgel der Firma Merck mit einer Korngröße von 40-63  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Eluenten sind in der jeweiligen Versuchsbeschreibung angegeben.

**Charakterisierung:**

- **Schmelzpunkte:**

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einem Büchi 530 *Melting Point* Schmelzpunktmessgerät. Die Werte sind nicht korrigiert.

- **Siedepunkte:**

Die Siedepunktsbestimmung erfolgte während der destillativen Reinigung. Die Werte sind nicht korrigiert.

- **Spezifische optische Drehwerte:**

Es wurde ein *Propol Automatic Polarimeter* der Firma Dr. Kernchen verwendet. Die Drehwerte sind in  $\text{deg}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dm}^{-1}$  angegeben.

- **UV/Vis-Spektroskopie:**

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Cary 100 Bio UV/Vis-Spektrometer der Firma Varian aufgenommen. Angegeben sind die Wellenlänge  $\lambda$  der Absorptionsmaxima in nm und die Extinktion  $\varepsilon$  in  $\text{cm}^{-2}\cdot\text{mmol}^{-1}$

- **IR-Spektroskopie:**

IR-Spektren wurden mit einem Bruker Tensor 27 mit Diamant-ATR aufgenommen. Die Absorptionen sind als Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ , die Intensitäten mit w (weak), m (medium) und s (strong) angegeben.

- **Massenspektrometrie:**

EI-Messungen wurden mit einem Thermofinnigan MAT 95 XL durchgeführt. Bei Niederauflösung betrug die Auflösung 2000, bei Hochauflösung 10000. Alle Messungen wurden mit einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt. Für die Charakterisierungen werden das Verhältnis der Masse zur Ladung  $m/z$  in u und die relativen Intensitäten in %, sowie teilweise die entsprechenden Fragmente angegeben. Bei hochaufgelösten Massenspektren sind jeweils die Summenformel

mit der berechneten und gemessenen Masse des Molekülions, sowie die Abweichung vom berechneten Wert in ppm angegeben.

Bei ESI-Messungen (LTQ-Orbitrap Velos) betrug die Auflösung 100000 (400 u Halbwertsbreite). Je nach Methode wurden Massenbereiche von 50 bis 2000 u aufgenommen. Das Spray wurde mittels einer Proxeon Nanospray-Ionenquelle erzeugt. Die Spraykapillarenspannung betrug 2.3-2.8 kV (pos.) bzw. 1.7-2.5 kV (neg.). Als Lösungsmittel wurde MeOH ( $c = \sim 50 \mu\text{g/mL}$  mit  $0.1 \text{ mg } (\text{C}_{14}\text{H}_{27})(\text{H}_3\text{C})_3\text{NBr/mL}$ ) bei einer Flussrate von  $1 \mu\text{L/min}$  verwendet.

Die GC/MS-Experimente wurden mit einem Agilent 6890 Gaschromatographen und einem Agilent 5975b Massenspektrometer durchgeführt. Es wurde eine Säule vom Typ AB001 (Länge: 30 m, Durchmesser:  $250 \mu\text{m}$ , Filmdicke:  $25 \mu\text{m}$ ) verwendet. Es wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

Starttemperatur:  $70^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C/min}$ , Endtemperatur:  $310^\circ\text{C}$ .

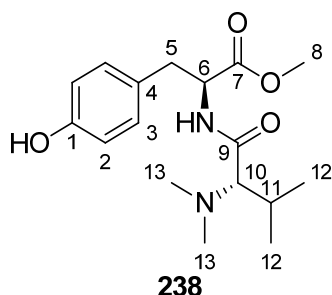
#### - NMR-Spektroskopie:

1D- und 2D-NMR-Spektren wurden mit Geräten der Firma Bruker und den Typenbezeichnungen DPX-200 (200.1 MHz für  $^1\text{H}$ , 50.3 MHz für  $^{13}\text{C}$ , 188.3 MHz für  $^{19}\text{F}$ ), AV III-400 (400.4 MHz für  $^1\text{H}$ , 100.7 MHz für  $^{13}\text{C}$ ), DRX-400 (400.1 MHz für  $^1\text{H}$ , 100.7 MHz für  $^{13}\text{C}$ , 376.4 MHz für  $^{19}\text{F}$ ) und AV II-600 (600.1 MHz für  $^1\text{H}$ , 150.9 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen. Alle Spektren wurden bei 293.15 K gemessen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm relativ zum externen Standard TMS oder zum internen Standard des verwendeten Lösungsmittels angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Aufnahme von  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC- und  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektren. Die Multiplizitäten sind mit s (Singulett), d (Dublett), q (Quartett), dq (Dublett von Quartetts), qq (Quartett von Quartetts) und m (Multipllett) angegeben.



## 6.2 Verbindungen aus Kapitel 5.1

### (S)-Methyl-2-((S)-2-(dimethylamino)-3-methylbutanamido)-3-(4-hydroxyphenyl)propanoat (**238**)



NEt<sub>3</sub> (0.28 mL, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung aus L-Tyrosinmethylester hydrochlorid (463 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) in MeCN (12 mL) gegeben. Die Lösung wurde auf –5 °C gekühlt und *N,N*-Dimethyl-L-valin (290 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.), DCC (412 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.), und HOBt\*H<sub>2</sub>O (306 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) wurden nacheinander zugegeben. Die Lösung rührte für 1 h bei –5 °C, 1 h bei 0 °C und 8 h bei RT. Der entstandene Harnstoff wurde abfiltriert und mit MeCN gewaschen (3\*20 mL). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch [*n*BuOH/H<sub>2</sub>O/AcOH = 4/1/1] gereinigt. Das Lösungsmittel der Produktfraktion wurde im Vakuum entfernt und das Produkt mehrfach durch die Zugabe von H<sub>2</sub>O gefolgt von Hochvakuum von AcOH Verunreinigungen befreit. Dipeptid **238** (343 mg, 1.1 mmol, 53%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**DC** (*n*BuOH/H<sub>2</sub>O/AcOH): *R<sub>f</sub>* = 4/1/1: 0.4

**Schmp.:** 71-73 °C.

[α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +6.9 (c = 14.0 in Methanol)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.21 (s, 1H, O-*H*), 7.21-7.18 (m, 2 H, 3-*H*), 6.79-6.77 (m, 2H, 2-*H*), 4.91 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH,*cis*</sub> = 4.3 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH,*trans*</sub> = 11.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HN</sub> = 8.9 Hz, 1H, 6-*H*), 3.74 (s, 3H, 8-*H*), 3.59 (s, br, 1H, 10-*H*), 3.26 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH,*cis*</sub> = 4.2 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>HH,*gem*</sub> = 14.2 Hz, 1H, 5-*H*), 2.88 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH,*trans*</sub> = 11.2 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>HH,*gem*</sub> = 14.2 Hz, 1H, 5-*H*), 2.38 (s, 6H, 13-*H*), 2.12 (m, 1H, 11-*H*), 1.08 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 3H, 12-*H*), 0.95 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 3H, 12'-*H*).

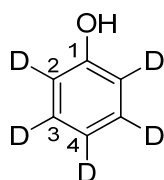
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 171.4 (C-7), 168.2-168.0 (m, C-9), 155.1 (C-1), 130.7 (C-3), 128.3 (C-4), 115.2 (C-2), 72.5-72.4 (m, C-10), 53.4 (C-6), 52.5 (C-8), 40.86-40.61 (m, C-13), 36.4 (C-5), 27.6 (C-11), 20.1 (C-12), 18.4 (C-12').

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3199  $\text{cm}^{-1}$  (m), 3044 (m), 2967 (m), 1741 (m), 1678 (m), 1555 (m), 1515 (m), 1440 (m), 1360 (m), 1219 (s), 1174 (m), 1109 (m), 1006 (m); 989 (m), 836 (m), 801 (m), 750 (m), 662 (m), 538 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \varepsilon$ ) = 204 nm (3.91), 225 (3.88), 278 (3.15).

**HRESIMS**: ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 345,17848; gef. 345.17805 (1.2 ppm).

### **$[\text{D}_5]\text{Phenol}$ (**231**)**



**231**

Unter Ar-Atmosphäre wurde Phenol (**6**, 324 mg, 3.4 mmol, 1.0 Äq.) in einem Druckrohr in  $\text{D}_2\text{O}$  (5 mL) gelöst. Pt/C (5%, 25 mg, 6  $\mu\text{mol}$ , 0.02 Äq.) wurde zugegeben und die Ar-Atmosphäre durch  $\text{H}_2$ -Atmosphäre ersetzt. Die Suspension rührte für 6 h bei 140 °C und 12 h bei RT. Anschließend wurde das Pt/C abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit TBME (2\*10 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit TBME extrahiert (3\*5 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmals mit  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt ( $p_{\text{min}}$  = 100 mbar, 42 °C). Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt [PE/EA = 2/1] und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt ( $p_{\text{min}}$  = 50 mbar, 41 °C). Das deuterierte Phenol (**231**) wurde als farbloses Öl erhalten (263 mg, 2.7 mmol, 78%).

**DC** (PE/EA):  $R_f$  = 1/1: 0.5.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  = 9.33 (s, O-H).

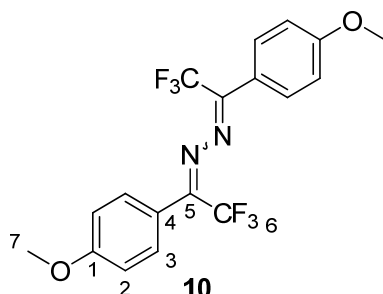
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  = 157.2 (C-1), 128.9 (t,  $^1J_{\text{CD}}$  = 24.2 Hz, C-3), 118.3 (t,  $^1J_{\text{CD}}$  = 24.2 Hz, C-4), 114.8 (t,  $^1J_{\text{CD}}$  = 23.8 Hz, C-2).

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3321  $\text{cm}^{-1}$  (m, br), 1562 (s), 1372 (s), 1309 (m), 1251 (m), 1168 (s), 1027 (m), 814 (m), 753 (s), 626 (m), 552 (s).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \varepsilon$ ) = 271 nm (2.76).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 99 (100), 71 (33), 69 (23).

**1,2-Bis(2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyphenyl)ethyliden)hydrazin (10)**



Diazirin **3** (112 mg, 518  $\mu\text{mol}$ , 2.0 Äq.) wurde in DCM (2.8 mL) gelöst. Die Lösung wurde für 6 h ( $\lambda_{\text{max}}$  350 nm) bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt [PE/DCM = 2:1] und das Azin **10** (47 mg, 116  $\mu\text{mol}$ , 42%) als farbloser Feststoff erhalten.

**DC** (PE/DCM/MeOH):  $R_f$  = 19/2/1: 0.6.

**Schmp.**: 58-60 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.38-7.36 (m, 4H, 3-*H*), 6.88-6.86 (m, 4H, 2-*H*), 3.78 (s, 6H, 7-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.6 (C-1), 144.4 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 32.1 Hz, C-5), 130.6 (C-3), 120.1 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 277.0 Hz, C-6), 119.3 (C-4), 114.0 (C-2), 55.4 (C-7).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -66.6.

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1512  $\text{cm}^{-1}$  (m), 1299 (m), 1262 (m), 1170 (s), 1125 (s), 1029 (s), 960 (s), 838 (s), 807 (m), 744 (m), 668 (m), 558 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \varepsilon$ ) = 203 nm (4.33), 273 (4.00), 279 (4.00), 303 (3.97).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 404 (28), 335 (83), 309 (34), 240 (100), 227 (34), 202 (37), 107 (40), 77 (40), 69 (9).

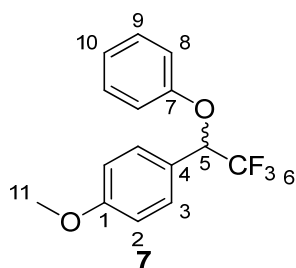
**HREIMS**: ber. für:  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ : 404.09540; gef. 404.09554 (0.3 ppm).

### 6.2.1 Bestrahlungsexperimente mit Diazirin 3 und Phenolen als Reaktionspartnern:

#### Allgemeine Vorgehensweise:

Die Bestrahlungsexperimente mit Diazirin **3** wurden mit einem Rayonet-Bestrahlungsreaktor ( $\lambda_{\max}$  350 nm) in einem AR-Glaskolben durchgeführt. Der Kolben wurde dreimal evakuiert und mit Ar geflutet, anschließend wurden trockenes DCM (50 mL), das Diazirin (**3**, 109 mg, 504  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) und der Reaktionspartner (1.0 Äq.) zugegeben. Um Überdrücke zu vermeiden wurde der Kolben mit einem Septum in dem eine Hohnadel steckte verschlossen. Der Kolben wurde im Bestrahlungsreaktor platziert und 2 h bestrahlt. Es wurde jeweils 1 mL  $^{19}\text{F}$  NMR-Experimente entnommen und das restliche Reaktionsgemisch anschließend durch chromatographische Verfahren aufgetrennt, wobei Normalphasen (NP)- und Umkehrphasenchromatographie (RP) sowie RP-HPLC Trennungen angewendet wurden.

#### 1-Methoxy-4-(2,2,2-trifluor-1-phenoxyethyl)benzol (**7**)



**DC:** (DCM/Hex):  $R_f = 1/2: 0.5$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.44\text{--}7.43$  (m, 2H, 3-*H*), 7.25-7.21 (m, 2H, 9-*H*), 6.98-6.96 (m, 1H, 10-*H*), 6.94-6.91 (m, 2H, 2-*H*), 6.90-6.88 (m, 2H, 8-*H*), 5.35 (q,  $^3J_{\text{FH}} = 6.4$  Hz, 1H, 5-*H*), 3.81 (s, 3H, 11-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 160.5$  (C-1), 156.8 (C-7), 129.6 (C-9), 129.1 (C-3), 124.0 (C-4), 123.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 281.1$  Hz, C-6), 122.3 (C-10), 116.1 (C-8), 114.2 (C-2), 77.8 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32.2$  Hz, C-5), 55.3 (C-11).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -77.4$ .

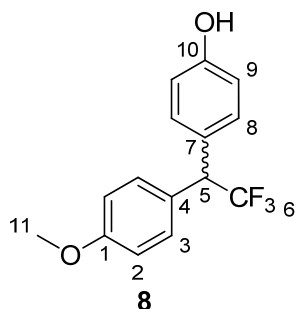
**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu} = 2961$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2936 (w), 2841 (w), 1613 (w), 1592 (m), 1514 (m), 1493 (m), 1462 (w), 1365 (w), 1273 (m), 1251 (m), 1227 (s), 1172 (s), 1131 (s), 1079 (m), 1061 (m), 1031 (m), 900 (m), 860 (w), 834 (w), 752 (s), 731 (w), 690 (w), 639 (s), 620 (w), 596 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \varepsilon$ ) = 231 nm (3.03), 239 (3.46), 270 (3.32), 275 (3.30)

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 282 (3), 281 (2), 189 (100), 139 (17).

**HREIMS**: ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_2$ : 282.08622; gef. 282.08634 (0.4 ppm).

#### 4-(2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)ethyl)phenol (**8**)



**DC**: (DCM):  $R_f$  = 0.5.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.28-7.25 (m, 2H, 3-*H*), 7.23-7.21 (m, 2H, 8-*H*), 6.89-6.86 (m, 2H, 2-*H*), 6.81-6.77 (m, 2H, 9-*H*), 4.98 (s, 1H, O-*H*), 4.56 (q,  $^3J_{\text{FH}}$  = 10.0 Hz, 1H, 5-*H*), 3.78 (s, 3H, 11-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 159.0 (C-1), 155.1 (C-10), 130.3 (C-8), 130.1 (C-3), 127.9 (C-7), 127.8 (C-4), 126.3 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 280.4 Hz, C-6), 115.5 (C-9), 114.0 (C-2), 55.2 (C-11), 53.9 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 27.5 Hz, C-5).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -66.8.

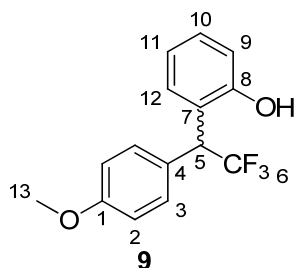
**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3378  $\text{cm}^{-1}$  (w, br), 3012 (w), 2962 (w), 2939 (w), 2841 (w), 1701 (w), 1612 (m), 1512 (s), 1462 (w), 1445 (w), 1357 (w), 1245 (s), 1178 (m), 1149 (s), 1098 (s), 1030 (m), 890 (w), 822 (s), 734 (w), 692 (m), 633 (w), 585 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \varepsilon$ ) = 232 nm (3.24), 249 (3.74), 275 (3.48), 281 (3.42).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 282 (36), 213, (100), 198 (6), 169 (3), 141 ( ), 106 (4).

**HRGCMS**: ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_2$ : 282.08622; gef. 282.08454 (0.6 ppm)

#### 2-(2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)ethyl)phenol (**9**)



**DC:** (DCM):  $R_f = 0.3$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.52\text{--}7.51$  (m, 1H, 12-*H*), 7.31-7.30 (m, 2H, 3-*H*), 7.19-7.16 (m, 1H, 10-*H*), 6.99-6.98 (m, 1H, 11-*H*), 6.86-6.85 (m, 2H, 2-*H*), 6.76-6.74 (m, 1H, 9-*H*), 5.16 (q,  $^3J_{\text{FH}} = 10.3$  Hz, 1H, 5-*H*), 5.03 (s, 1H, O-*H*), 3.78 (s, 3H, 13-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 159.1$  (C-1), 153.0 (C-8), 130.5 (C-3), 128.89-128.88 (m, C-12), 128.9 (C-10), 127.12-127.10 (m, C-4), 126.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 279.6$  Hz, C-6), 122.8 (C-7), 121.1 (C-11), 115.8 (C-9), 113.9 (C-2), 55.2 (C-13), 46.8 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 27.9$  Hz, C-5)

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -66.2$ .

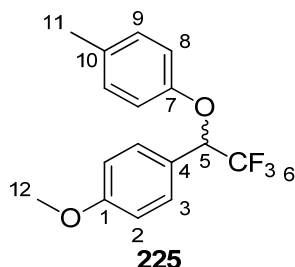
**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu} = 3385$   $\text{cm}^{-1}$  (w, br), 2960 (w), 2938 (w), 2841 (w), 1700 (w), 1610 (w), 1512 (m), 1458 (m), 1360 (w, br), 1244 (s), 1148 (s), 1106 (s), 1085 (m), 1030 (m), 896 (w), 881 (w), 814 (m), 754 (s), 694 (m), 624 (m), 588 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \varepsilon$ ) = 240 nm (3.58), 275 (3.61), 281 (3.59).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 282 (51), 243 (2), 213 (100), 181 (13), 108 (14), 77 (3).

**HREIMS:** ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_2$ : 282.08622; gef. 282.08627 (0.2 ppm).

### 1-Methoxy-4-(2,2,2-trifluor-1-(*p*-tolylloxy)ethyl)benzol (225)



**DC:** (DCM/Hex):  $R_f = 1/3$ : 0.3.

**Schmp.:** 63-65 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.44\text{--}7.41$  (m, 2H, 3-*H*), 7.03-6.99 (m, 2H, 9-*H*), 6.93-6.90 (m, 2H, 2-*H*), 6.80-6.76 (m, 2H, 8-*H*), 5.29 (q,  $^3J_{\text{FH}} = 6.4$  Hz, 1H, 5-*H*), 3.78 (s, 3H, 12-*H*), 2.24 (s, 3H, 11-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 160.5$  (C-1), 154.8 (C-7), 131.7 (C-10), 130.0 (C-9), 129.1 (C-3), 124.2 (C-4), 123.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 281.2$  Hz, C-6), 116.0 (C-8), 114.2 (C-2), 78.1 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32.0$  Hz, C-5), 55.3 (C-12), 20.5 (C-11).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -77.4$ .

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu} = 3064$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 3017 (w), 2980 (w), 2941 (w), 2845 (w), 1611 (m), 1585 (w), 1509 (s), 1462 (w), 1442 (w), 1361 (m), 1292 (m), 1261 (s), 1230 (s),

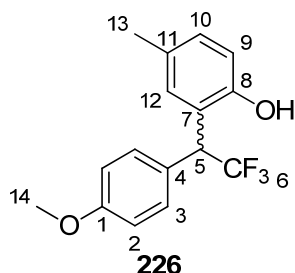
1171 (s), 1130 (s), 1064 (s), 1026 (s), 895 (m), 857 (m), 823 (s), 806 (s), 782 (m), 762 (w), 733 (w), 681 (m), 597 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \varepsilon$ ) = 239 nm (3.51), 274 (3.42), 301 (2.05), 386 (1.51).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 296 (2), 189 (100), 139 (17).

**HREIMS**: ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_2$ : 296.10187; gef. 296.10206 (0.6 ppm).

#### 4-Methyl-2-(2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyphenyl)ethyl)phenol (226)



**DC** (RP18, MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ ):  $R_f$  = 5/1: 0.3.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.31-7.29 (m, 3H, 3-*H*, 12-*H*), 6.97-6.95 (m, 1H, 10-*H*), 6.86-6.85 (m, 2H, 2-*H*), 6.66-6.64 (m, 1H, 9-*H*), 5.14 (q,  $^3J_{\text{FH}} = 10.3$  Hz, 1H, 5-*H*), 4.95 (s, 1H, O-*H*), 3.78 (s, 3H, 14-*H*), 2.30 (s, 3H, 13-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 159.0 (C-1), 150.8 (C-8), 130.5 (C-3), 130.3 (C-11), 129.3 (C-10, C-12), 127.2 (C-4), 126.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 280.1$  Hz, C-6), 122.5 (C-7), 115.7 (C-9), 113.9 (C-2), 55.2 (C-14), 46.7 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 27.9$  Hz, C-5), 20.8 (C-13).

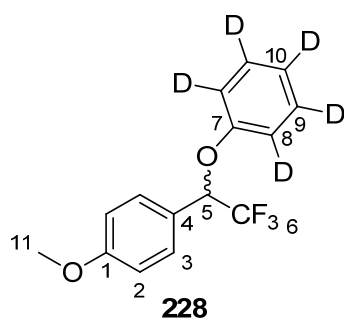
**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -66.1.

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3389  $\text{cm}^{-1}$  (m), 3015 (w), 2938 (w), 2841(w), 1612 (m), 1512 (s), 1446 (m), 1357 (m), 1244 (s), 1179 (m), 1149 (s), 1098 (s), 1031 (m), 891 (w), 823 (s), 734 (m), 692 (m), 634 (w), 585 (s).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \varepsilon$ ) = 240 nm (3.77), 275 (3.49).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 296 (45), 227 (100), 108 (44).

**HREIMS**: ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_2$ : 296.10187; gef. 296.10187 (1.5 ppm).

**1-Methoxy-4-(2,2,2-trifluor-1-[2,3,4,5,6-<sup>2</sup>H<sub>5</sub>]phenoxyethyl)benzol (228)**

**DC** (RP18, MeOH/H<sub>2</sub>O):  $R_f$  = 4/1: 0.2.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.44-7.43 (m, 2H, 3-*H*), 6.93-6.91 (m, 2H, 2-*H*), 5.34 (q, <sup>3</sup> $J_{FH}$  = 6.4 Hz, 1H, 5-*H*), 3.81 (2, 3H, 11-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 160.5 (C-1), 156.8 (C-7), 129.1 (C-3), 129.1 (t, <sup>1</sup> $J_{CD}$  = 24.4 Hz, C-9), 124.0 (C-4), 123.5 (q, <sup>1</sup> $J_{CF}$  = 281.2 Hz, C-6), 121.8 (t, <sup>1</sup> $J_{CD}$  = 24.7 Hz, C-10), 115.7 (t, <sup>1</sup> $J_{CD}$  = 24.4 Hz, C-8), 114.2 (C-2), 77.9 (q, <sup>2</sup> $J_{CF}$  = 32.2 Hz, C-5), 55.3 (C-11).

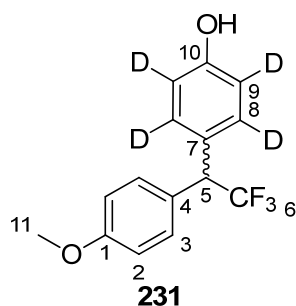
**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -77.4.

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3007 cm<sup>-1</sup> (w), 2961 (w), 2937 (w), 2910 (w), 2841 (w), 1613 (m), 1565 (m), 1514 (m), 1381 (m), 1251 (m), 1171 (s), 1131 (s), 1064 (m), 1030 (m), 899 (m), 860 (m), 821 (m), 688 (m), 586 (m), 552 (m).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 232 nm (3.12), 239 (3.52), 269 (3.40), 274 (3.39), 348 (2.06).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 287 (1), 189 (100), 139 (21).

**HREIMS**: ber. für C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>D<sub>5</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: 287.11760; gef. 287.11559 (7.0 ppm).

**4-(2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)ethyl)-[2,3,5,6-<sup>2</sup>H<sub>4</sub>]phenol (231)**

**DC** (RP18, MeOH/H<sub>2</sub>O):  $R_f$  = 4/1: 0.5.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.27-7.26 (m, 2H, 3-*H*), 6.89-6.86 (m, 2H, 2-*H*), 4.83 (s, 1H, O-*H*), 4.57 (q, <sup>3</sup> $J_{FH}$  = 10.0 Hz, 1H, 5-*H*), 3.79 (s, 3H, 11-*H*).



**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 159.1 (C-1), 155.0 (C-10), 130.1 (C-3), 129.9 (t,  $^1J_{\text{HD}}$  = 24.1 Hz, C-8), 127.8 (C-7), 127.7 (m, C-4), 126.3 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 280.4 Hz, C-6), 115.1 (t,  $^1J_{\text{HD}}$  = 24.3 Hz, C-9), 114.0 (C-2), 55.3 (C-11), 53.8 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 27.6 Hz, C-5).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -66.8.

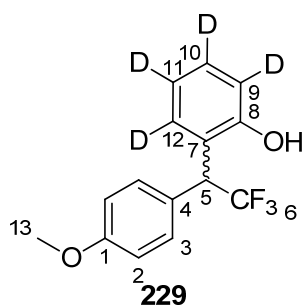
**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3387  $\text{cm}^{-1}$  (w, br), 3006 (w), 2937 (w), 2841 (w), 1612 (m), 1578 (m), 1513 (s), 1439 (m), 1401 (m), 1349 (m), 1247 (s), 1181 (m), 1151 (s), 1100 (s), 1031 (m), 814 (m), 689 (m), 576 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 240 nm (3.69), 275 (3.50).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 286 (32), 217 (100).

**HREIMS**: ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{D}_4\text{F}_3\text{O}_2$ : 286.11132; gef. 286.11071 (0.2 ppm).

## 2-(2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)ethyl)-[3,4,5,6- $^2\text{H}_4$ ]phenol (229)



**DC** (RP18,  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ ):  $R_f$  = 4/1: 0.3.

**$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.31-7.21 (m, 2H, 3-*H*), 6.87-6.84 (m, 2H, 2*H*), 5.15 (q,  $^3J_{\text{FH}}$  = 10.3 Hz, 1H, 5-*H*), 4.83 (s, 1H, O-*H*), 3.78 (s, 1H, 13-*H*).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 159.1 (C-1), 152.9 (C-8), 130.5 (C-3), 128.8-128.3 (m, C-10, C-12), 127.1 (C-4), 126.5 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 280.3 Hz, C-6), 122.7 (C-7), 120.7 (t,  $^1J_{\text{CD}}$  = 24.5 Hz, C-11), 115.5 (t,  $^1J_{\text{CD}}$  = 24.2 Hz, C-9), 113.9 (C-2), 55.2 (C-13), 46.8 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 28.0 Hz, C-5).

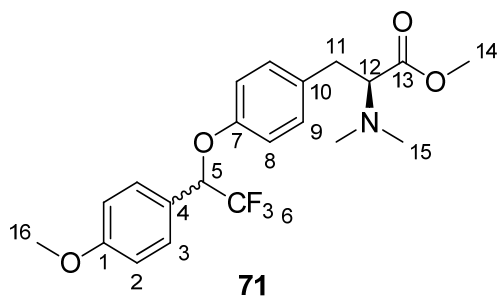
**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -66.3.

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3391  $\text{cm}^{-1}$  (w, br), 3007 (w), 2959 (w), 2939 (w), 2841 (w), 1700 (w), 1612 (w), 1570 (w), 1513 (s), 1464 (w), 1383 (m), 1345 (w), 1245 (m), 1175 (m), 1149 (m), 1099 (m), 1030 (m), 894 (m), 826 (w), 767 (w), 743 (w), 689 (m), 610 (m), 574 (s).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 239 nm (3.58), 275 (3.61).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 286 (47), 217 (100), 108 (15).

**HREIMS**: ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{D}_4\text{F}_3\text{O}_2$ : 286.11132; gef. 286.11085 (1.6 ppm).

**(S)-Methyl-2-(dimethylamino)-3-(4-(2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyphenyl)ethoxy)phenyl)propanoat (71)**

**DC** (CHCl<sub>3</sub>/MeOH/NH<sub>3</sub> (aq. 25%)):  $R_f = 40/2/1$ : 0.4.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.42$ - $7.40$  (m, 4H, 3-*H*),  $7.05$ - $7.03$  (m, 4H, 9-*H*),  $6.93$ - $6.91$  (m, 4H, 2-*H*),  $6.80$ - $6.78$  (m, 4H, 8-*H*),  $5.30$  (q,  $^3J_{FH} = 6.3$  Hz, 1H, 5-*H*),  $5.30$  (q,  $^3J_{FH} = 6.6$  Hz, 1H, 5-*H*),  $3.81$  (s, 3H, 16-*H*),  $3.80$  (s, 3H, 16-*H*),  $3.58$  (s, 3H, 14-*H*),  $3.55$  (s, 3H, 14-*H*),  $3.33$  (dd,  $^3J_{HH,cis} = 5.6$  Hz,  $^3J_{HH,trans} = 9.5$  Hz, 1H, 12-*H*),  $3.33$  (dd,  $^3J_{HH,cis} = 5.7$  Hz,  $^3J_{HH,trans} = 9.5$  Hz, 1H, 12-*H*),  $2.94$  (dd,  $^3J_{HH,trans} = 9.5$  Hz,  $^2J_{HH,gem} = 13.6$  Hz, 2H, 11-*H*),  $2.82$  (dd,  $^3J_{HH,cis} = 5.6$  Hz,  $^2J_{HH,gem} = 13.6$  Hz, 2H, 11-*H*),  $2.35$  (s, 12H, 15-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 171.82/171.79$  (C-13),  $160.5$  (C-1),  $155.52/155.50$  (C-7),  $131.9$  (C-10),  $130.1$  (C-9),  $129.1$  (C-3),  $124.1$  (C-4),  $123.5$  (q,  $^1J_{CF} = 281.3$  Hz, C-6),  $116.07/116.06$  (C-8),  $114.1$  (C-2),  $77.9$  (q,  $^2J_{CF} = 32.2$  Hz, C-5),  $69.62/69.59$  (C-12),  $55.3$  (C-16),  $51.09/51.08$  (C-14),  $41.9$  (C-15),  $34.9/34.8$  (C-11).

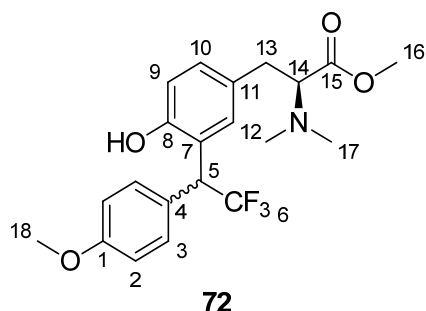
**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -77.4$ .

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu} = 2937$  cm<sup>-1</sup> (w),  $2838$  (w),  $2789$  (w),  $1730$  (m),  $1612$  (m),  $1512$  (s),  $1233$  (s),  $1172$  (s),  $1134$  (s),  $1063$  (m),  $1031$  (s),  $898$  (s),  $824$  (m).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) =  $240$  nm (3.67),  $274$  (3.42),  $280$  (3.37).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) =  $352$  (12),  $189$  (18),  $163$  (7),  $139$  (8),  $116$  (100).

**HREIMS**: ber. für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>:  $411.16519$ ; gef.  $411.16400$  (2.9 ppm).

**(S)-Methyl-2-(dimethylamino)-3-(4-hydroxy-3-(2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyphenyl)ethyl)phenyl)propanoat (72)**

**DC** (CHCl<sub>3</sub>/MeOH):  $R_f$  = 20/1: 0.3.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.29-7.27 (m, 6H, 3-*H*, 12-*H*), 6.89-6.87 (m, 2H, 10-*C*), 6.85-6.83 (m, 4H, 2-*H*), 6.52-6.50 (m, 2H, 9-*H*), 5.14 (q,  $^3J_{FH}$  = 10.3 Hz, 1H, 5-*H*), 5.14 (q,  $^3J_{FH}$  = 10.4 Hz, 1H, 5-*H*), 3.77 (s, 6H, 18-*H*), 3.61 (s, 3H, 16-*H*), 3.54 (s, 3H, 16-*H*), 3.37 (dd,  $^3J_{HH,cis}$  = 5.4 Hz,  $^3J_{HH,trans}$  = 9.9 Hz, 1H, 14-*H*), 3.37 (dd,  $^3J_{HH,cis}$  = 5.5 Hz,  $^3J_{HH,trans}$  = 9.8 Hz, 1H, 14-*H*), 2.99 ( $^3J_{HH,trans}$  = 9.8 Hz,  $^2J_{HH,gem}$  = 13.5 Hz, 1H, 13-*H*), 2.98 ( $^3J_{HH,trans}$  = 9.8 Hz,  $^2J_{HH,gem}$  = 13.4 Hz, 1H, 13-*H*), 2.87-2.84 (m, 2H, 13-*H*), 2.39 (s, 6H, 17-*H*), 2.38 (s, 6H, 17-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.9 (C-15), 159.06/159.05 (C-1), 152.09/152.07 (C-8), 130.50/130.46 (C-3), 129.69/129.63 (C-7), 129.442 (C-12), 129.328 (C-10), 129.282 (C-12), 127.3/127.2 (C-4), 126.54 (q,  $^1J_{CF}$  = 280.4 Hz, C-6), 126.52 (q,  $^1J_{CF}$  = 280.2 Hz, C-6), 115.98/115.96 (C-9), 113.0 (C-2), 69.9/69.8 (C-14), 55.22/55.21 (C-18), 51.23/51.13 (C-16), 46.6 (q,  $^2J_{CF}$  = 28.1 Hz, C-5), 41.9/41.8 (C-17), 35.4/35.2 (C-13).

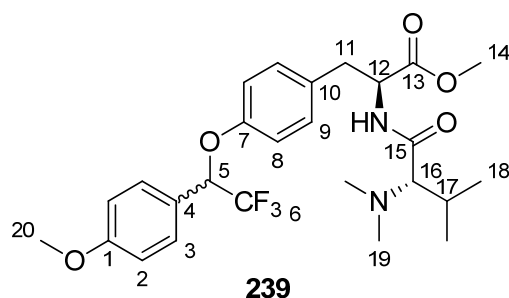
**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -66.2.

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3182 cm<sup>-1</sup> (w, br), 2954 (w), 2840 (w), 2793 (w), 1732 (m), 1612 (m), 1512 (m), 1440 (m), 1247 (s), 1148 (s), 1118 (s), 1088 (m), 1031 (m), 819 (m).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 240 nm (3.72), 282 (3.56).

**HRESIMS**: ber. für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 434.15496; gef. 434.15488 (0.2 ppm).

**(S)-Methyl-2-((S)-2-(dimethylamino)-3-methylbutanamido)-3-(4-(2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyphenyl)ethoxy)phenyl)propanoat (239)**



**DC** (CHCl<sub>3</sub>/MeOH):  $R_f$  = 10/1: 0.30.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.41-7.39 (m, 4H, 3-*H*), 7.03-7.01 (m, 4H, 9-*H*), 6.92-6.90 (m, 4H, 2-*H*), 6.81-6.80 (m, 4H, 8-*H*), 6.65 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.5 Hz, 2H, N-*H*), 5.307 (q, q,  $^3J_{FH}$  = 6.3 Hz, 1H, 5-*H*), 5.297 (q,  $^3J_{FH}$  = 6.3 Hz, 1H, 5-*H*), 4.88 (ddd,  $^3J_{HH,cis}$  = 5.4 Hz,  $^3J_{HH,trans}$  = 8.5 Hz,  $^3J_{HH}$  = 8.5 Hz, 1H, 12-*H*), 4.86 (ddd,  $^3J_{HH,cis}$  = 5.4 Hz,  $^3J_{HH,trans}$  = 8.4 Hz,  $^3J_{HH}$  = 8.4 Hz, 1H, 12-*H*), 3.806 (s, 3H, 20-*H*), 3.800 (s, 3H, 20-*H*), 3.69 (s, 3H, 14-*H*), 3.68 (s, 3H, 14-*H*), 3.09 (dd,  $^3J_{HH,cis}$  = 5.4 Hz,  $^2J_{HH,gem}$  = 14.3 Hz, 2H, 11-*H*), 2.91 (dd,  $^3J_{HH,trans}$  = 8.3 Hz,  $^2J_{HH,gem}$  = 14.3 Hz, 1H, 11-*H*), 2.90 (dd,  $^3J_{HH,trans}$  = 8.5 Hz,  $^2J_{HH,gem}$  = 14.3 Hz, 1H, 11-*H*), 2.377 (d,  $^3J_{HH}$  = 5.9 Hz, 1H, 16-*H*), 2.367 (d,  $^3J_{HH}$  = 5.9 Hz, 1H, 16-*H*), 2.170 (s, 6H, 19-*H*), 2.167 (s, 6H, 19-*H*), 1.99-1.93 (m, 1H, 17-*H*), 1.95 (dsept,  $^3J_{HH}$  = 5.9 Hz,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, 1H, 17-*H*), 0.83 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz, 6H, 18-*H*), 0.58 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz, 6H, 18'-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.35 (C-13), 171.48 (C-15), 160.5 (C-1), 155.90/155.84 (C-7), 130.20/130.16 (C-9), 130.04/129.97 (C-10), 129.1 (C-3), 123.86/123.83 (C-4), 123.4 (q,  $^1J_{CF}$  = 281.1 Hz, C-6), 116.32/116.29 (C-8), 114.2 (C-2), 77.9 (q,  $^2J_{CF}$  = 32.3 Hz, C-5), 77.8 (q,  $^2J_{CF}$  = 32.3 Hz, C-5), 76.06/76.03 (C-16), 55.280/55.271 (C-20), 52.4/52.3 (C-12), 52.24/52.23 (C-14), 42.99/42.97 (C-19), 37.40/37.33 (C-11), 27.4 (C-17), 20.00/19.97 (C-18), 17.0 (C-18').

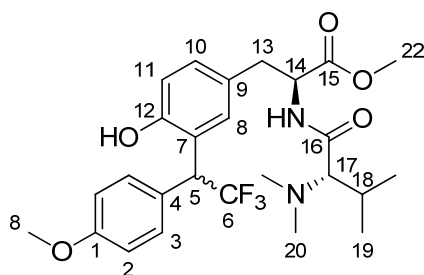
**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -77.4.

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3312 cm<sup>-1</sup> (w, br), 1744 (m), 1651 (m), 1511 (s), 1441 (m), 1233 (s), 1173 (s), 1134 (s), 1026 (s), 901 (m), 826 (s), 731 (s), 686 (m), 531 (m).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 239 nm (3.61), 274 (3.39), 280 (3.32).

**HRESIMS**: ber. für C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 511.24143; gef. 511.24142 (0.02 ppm).

**(2S)-Methyl-2-((S)-2-(dimethylamino)-3-methylbutanamido)-3-(4-hydroxy-3-(2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyphenyl)ethyl)phenyl)propanoat (240)**



**240**

**DC** (CHCl<sub>3</sub>/MeOH):  $R_f$  = 10/1: 0.16.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.28-7.26 (m, 4H, 3-*H*), 7.23-7.21 (m, 2H, 8-*H*), 7.03-7.00 (m, 2H, 10-*H*), 6.86-6.83 (m, 4H, 2-*H*), 6.74-6.72 (m, 2H, 11-*H*), 5.16 (q,  $^3J_{FH}$  = 10.2 Hz, 1H, 5-*H*), 5.15 (q,  $^3J_{FH}$  = 10.2 Hz, 1H, 5-*H*), 5.02-4.95 (m, 2H, 14-*H*), 3.78 (s, 3H, 8-*H*), 3.77 (s, 3H, 8-*H*), 3.71 (s, 3H, 22-*H*), 3.68 (s, 3H, 22-*H*), 3.15 (dd,  $^3J_{HH,cis}$  = 5.1 Hz,  $^2J_{HH,gem}$  = 14.3 Hz, 1H, 11-*H*), 3.08 (dd,  $^3J_{HH,cis}$  = 5.8 Hz,  $^2J_{HH,gem}$  = 14.2 Hz, 1H, 11-*H*), 3.03 (dd,  $^3J_{HH,trans}$  = 7.4 Hz,  $^2J_{HH,gem}$  = 14.3 Hz, 1H, 11-*H*), 2.94 (dd,  $^3J_{HH,trans}$  = 8.6 Hz,  $^2J_{HH,gem}$  = 14.3 Hz, 1H, 11-*H*), 2.43-2.39 (m, 2H, 17-*H*), 2.191 (s, 6H, 20-*H*), 2.188 (s, 6H, 20-*H*), 2.09-1.94 (m, 2H, 18-*H*), 0.85 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz, 3H, 19-*H*), 0.82 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz, 3H, 19-*H*), 0.655 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz, 3H, 19'-*H*), 0.649 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz, 3H, 19'-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.30/172.26 (C-15), 171.8/171.6 (C-16), 159.09/159.08 (C-1), 152.8/152.7 (C-12), 130.4 (C-3), 129.5 (C-8), 129.3/129.1 (C-10), 128.04/128.02 (C-7), 127.19/127.16 (C-4), 126.5 (q,  $^1J_{CF}$  = 280.3 Hz, C-6), 122.93/122.91 (C-9), 116.1 (C-11), 113.94/113.92 (C-2), 76.1/76.0 (C-17), 55.24/55.21 (C-8), 52.39/52.36 (C-14), 52.29/52.22 (C-22), 46.6 (q,  $^2J_{CF}$  = 28.0 Hz, C-5), 46.5 (q,  $^2J_{CF}$  = 28.3 Hz, C-5), 42.92/42.88 (C-20), 37.8 (C-13), 27.5 (C-18), 20.0 (C-19), 17.2/17.1 (C-19').

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -66.1.

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 33312 cm<sup>-1</sup> (br, w), 2959 (w), 2873 (w), 2836 (w), 2788 (w), 1744 (m), 1651 (m), 1611 (m), 1511 (m), 1441 (m), 1367 (w), 1233 (m), 1171 (m), 1134 (m), 1134 (m), 1023 (m), 901 (w), 862 (m), 826 (m), 731 (m), 686 (m), 647 (m), 600 (w), 531 (w).

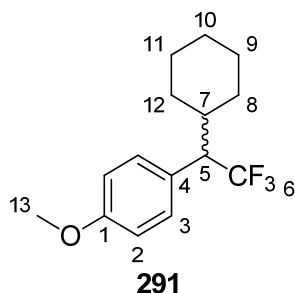
**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 nm (4.16), 276 (3.51).

**HRESIMS**: ber. für C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup>: 511.24143; gef. 511.24147 (0.1 ppm).

### 6.2.2 Bestrahlung von Diazirin 3 in Gegenwart von Cyclohexan:

Diazirin **3** (10.8 mg, 50  $\mu$ mol) wurde in Cyclohexan (5 mL) gelöst und für 2 h bei  $\lambda_{\max} = 350$  nm bestrahlt. Die resultierende rötliche Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt [PE]. Das Produkt **290** der Bestrahlung wurde als farbloses Öl (6 mg, 18  $\mu$ mol, 36%) erhalten.

#### 1-(1-Cyclohexyl-2,2,2-trifluorethyl)-4-methoxybenzol (291)



**DC** (PE):  $R_f = 0.2$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.16\text{--}7.13$  (m, 2H, 3-*H*), 6.88-6.86 (m, 2H, 2-*H*), 3.81 (s, 3H, 13-*H*), 2.98 (dq,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $^3J_{\text{FH}} = 10.2$  Hz, 1H, 5-*H*), 1.98-1.88 (m, 2H, 7-*H*, 12-*H*), 1.78-1.73 (m, 1H, 11-*H*), 1.65-1.60 (m, 2H, 9-*H*, 10-*H*), 1.53-1.47 (m, 1H, 9-*H*), 1.33-1.25 (m, 1H, 11-*H*), 1.19-1.04 (m, 3H, 9-*H*, 10-*H*, 12-*H*), 0.85-0.78 (m, 1H, 8-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 159.0$  (C-1), 130.2 (C-3), 127.3 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 281.5$  Hz, C-6), 127.2 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 2.5$  Hz, C-4), 113.8 (C-2), 55.3 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 25.0$  Hz, C-5), 55.2 (C-13), 38.5 (C-7), 31.5 (C-12), 30.7 (C-8), 26.2 (C-11), 26.1 (C-9), 26.0 (C-10).

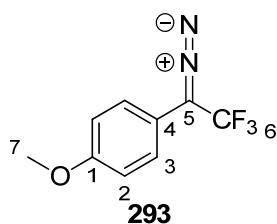
**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -64.1$ .

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu} = 2927$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 2854 (m), 1614 (m), 1514 (m), 1450 (m), 1296 (m), 1246 (s), 1182 (m), 1150 (s), 1134 (s), 1097 (s), 1036 (m), 820 (m), 691 (m), 610 (m), 582 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 238 nm (2.97), 275 (3.15), 281 (3.09).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 272 (54), 190 (100), 189 (99), 139 (27), 121 (25), 83 (99), 55 (84).

**HREIMS**: ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}$ : 272.13825; gef. 272.13869 (1.6 ppm).

**1-(1-Diazo-2,2,2-trifluorethyl)-4-methoxybenzol (293)**

Zu einer rührenden Lösung aus Glykol (5 mL) und NaOMe (0.067 mL, 30% in MeOH, 361  $\mu\text{mol}$ , 2.0 Äq.) wurde bei 0 °C 4-Methyl-*N*-(2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyphenyl)ethyliden)benzolsulfonhydrazid (67 mg, 181  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) gegeben. Die Lösung rührte für 15 min. Anschließend wurde H<sub>2</sub>O (5 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Pentan extrahiert (3\*5 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch gereinigt [DCM/Pentan = 1/1]. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig entfernt ( $p_{\text{min}}$  = 50 mbar, 40 °C). Die flüchtige Diazoverbindung **293** (7 mg, 32  $\mu\text{mol}$ , ca. 50% DCM Anteil) wurde als tiefrotes Öl erhalten.

**DC** (DCM/Pentan):  $R_f$  = 1/1: 0.8.

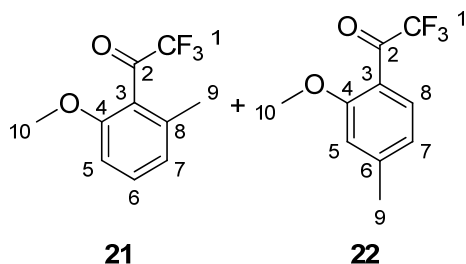
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.06-7.05 (m, 2H, 3-*H*), 6.97-6.95 (m, 2H, 2-*H*), 3.82 (s, 3H, 7-*H*).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -57.9.

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3007 cm<sup>-1</sup> (w), 2960 (w), 2936 (w), 2841 (w), 2081 (s), 1612 (w), 1515 (s), 1464 (w), 1343 (m), 1311 (w), 1284 (m), 1254 (m), 1169 (m), 1144 (m); 1105 (m), 1037 (m), 957 (m), 824 (m), 802 (w), 734 (w), 613 (w). **IR<sub>max</sub> Lit:** 2080<sup>[101]</sup>

### 6.3 Verbindungen aus Kapitel 5.2

#### 2,2,2-Trifluor-1-(2-methoxy-6-methylphenyl)ethanon (**21**) und 2,2,2-Trifluor-1-(2-methoxy-4-methylphenyl)ethanon (**22**)



Unter Ar-Atmosphäre wurde ein Gemisch aus 2-Brom-3-methylanisol (**19**) und 2-Brom-5-methylanisol (**20**, 4.06 g, 20.2 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (20 mL) gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Zur Lösung wurde langsam  $n\text{BuLi}$  (13.9 mL, 1.6M in Hexan, 22.2 mmol, 1.1 Äq.) getropft und anschließend 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Es wurde 2,2,2-Trifluoressigsäureethylester (2.41 mL, 20.2 mmol, 1.0 Äq.) zugetropft und weitere 60 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ges. aq., 10 mL) beendet. Die organische Phase wurde mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ges. aq.) und mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen (je 20 mL). Anschließend wurde die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt [PE $\rightarrow$ PE/EA = 10/1]. Die Ketone **21** (1.04 g, 4.8 mmol, 24%) und **22** (1.64 g, 7.5 mmol, 37%) wurden entsprechend ihres Eduktverhältnisses als farblose Öle erhalten. Es ist auf die erhöhte Flüchtigkeit dieser Verbindungen hinzuweisen, welche nach Möglichkeit bei  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht längere Zeit einem Druck unterhalb von 100 mbar ausgesetzt werden sollten.

#### **21**

**DC** (PE/EA):  $R_f = 10/1$ : **21** = 0.6, **22** = 0.5.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.37-7.33 (m, 1H, 6-*H*), 6.88-6.86 (m, 1H, 7-*H*), 6.82-6.80 (m, 1H, 5-*H*), 3.84 (s, 3H, 10-*H*), 2.25 (s, 3H, 9-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 188.7 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 37.6\text{ Hz}$ , 1C, C-2), 158.3 (1C, C-4), 138.3 (1C, C-8), 132.5 (1C, C-6), 123.4 (1C, C-3), 123.2 (1C, C-7), 115.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 291.7\text{ Hz}$ , 1C, C-1), 108.5 (1C, C-5), 55.8 (1C, C-10), 18.9 (1C, C-9).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =  $-77.4$  (s,  $\text{CF}_3$ ).



**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2972 cm<sup>-1</sup> (w), 2946 (w), 2845 (w), 1730 (m), 1599 (m), 1582 (m), 1473 (m), 1440 (m), 1297 (m), 1271 (m), 1204 (s), 1179 (s), 1142 (s), 1095 (m), 1078 (s), 1002 (w), 932 (s), 909 (m), 784 (m), 770 (s), 715 (m), 639 (m).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 305 nm (3.22), 270 (3.46), 239 (3.37), 232 (3.28).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 218.1 (17), 149.1 (100), 91.1 (33).

**HREIMS**: ber. für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: 218.05546; gef. 218.05524 (1.0 ppm).

## 22

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.63-7.60 (m, 1H, 8-*H*), 6.87-8.85 (m, 1H, 7-*H*), 6.83 (m, 1H, 5-*H*), 3.91(s, 3H, 10-*H*), 2.43 (s, 3H, 9-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 181.8 (q, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 36.0 Hz, 1C, C-2), 160.2 (1C, C-4), 147.7 (1C, C-6), 131.63-131.61 (m, 1C, C-8), 121.6 (1C, C-7), 118.8 (1C, C-3), 116.4 (q, <sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$  = 291.2 Hz, 1C, C-1), 112.8 (1C, C-5), 55.8 (1C, C-10), 22.8 (1C, C-9).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -77.4 (s, CF<sub>3</sub>).

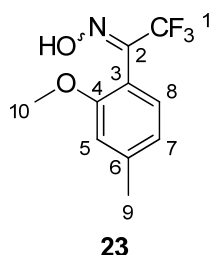
**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2946 cm<sup>-1</sup> (w), 2849 (w), 1705 (m), 1609 (s), 1572 (m), 1500 (m), 1466 (m), 1412 (m), 1325 (m), 1282 (s), 1257 (m), 1182 (s), 1141 (s), 1124 (s), 1033 (s), 943 (s), 920 (m), 903 (m), 854 (m), 819 (m), 771 (m), 745 (m), 720 (m), 648 (m), 629 (m), 585 (m), 545 (m).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 325 nm (3.64), 268 (3.99), 237 (3.60), 234 (3.60), 231 (3.59).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 218.1 (17), 149.1 (100), 91.1 (22).

**HREIMS**: ber. für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: 218.05546; gef. 218.05639 (4.2 ppm).

## 2,2,2-Trifluor-1-(2-methoxy-4-methylphenyl)ethanoxim (23)



Keton (**22**, 1.62 g, 7.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Pyridin (10 mL) gelöst. Zur Lösung wurde NH<sub>2</sub>OH·HCl (774 mg, 11.1 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Die Lösung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in TBME (50 mL) gelöst und mit Zitronensäure (0.1 M, aq.) und H<sub>2</sub>O gewaschen (je 25 mL). Die Lösung wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter

vermindertem Druck entfernt ( $p_{\min} = 30$  mbar,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Oxim **23** (1.57 g, 6.7 mmol, 91%) wurde als farbloses Öl erhalten.

Die Verbindung lag als Gemisch aus *E/Z*-Diastereomeren vor. Da die Konfiguration nicht aufgeklärt werden konnte, seien Haupt- (**H**) und Nebenprodukt (**N**) unterschieden.

**DC** (PE/EA):  $R_f = 10/1$ : 0.3.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.20$  (s, 1H, O-*H*, **H**), 8.81 (s, 1H, O-*H*, **N**), 7.14-7.12 (m, 1H, 8-*H*, **H**), 7.08-7.07 (m, 1H, 8-*H*, **N**), 6.86-6.84 (m, 1H, 7-*H*, **N**), 6.81-6.78 (m, 2H, 7-*H*, **H**, 5-*H*, **N**), 6.75 (s, 1H, 5-*H*, **H**), 3.83 (s, 3H, 10-*H*, **H**), 3.82 (s, 3H, 10-*H*, **N**), 2.39 (s, 3H, 9-*H*, **N**), 2.38 (s, 3H, 9-*H*, **N**).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.3$  (1C, C-4, **H**), 157.0 (1C, C-4, **N**), 147.6 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32.3$  Hz, 1C, C-2, **H**), 147.0 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 33.0$  Hz, 1C, C-2, **N**), 142.5 (2C, C-6, **H**, **N**), 130.5 (1C, C-8, **H**), 129.1 (1C, C-8, **N**), 121.4 (1C, C-7, **N**), 121.3 (1C, C-7, **H**), 120.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 274.5$  Hz, 1C, C-1, **N**), 118.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 282.2$  Hz, 1C, C-1, **H**), 117.0 (1C, C-3, **H**), 113.0 (1C, C-3, **N**), 112.3 (1C, C-5, **N**), 111.9 (1C, C-5, **H**), 55.8 (1C, C-10, **N**), 55.6 (1C, C-10, **H**), 21.9 (1C, C-9, **N**), 21.8 (1C, C-10, **H**).

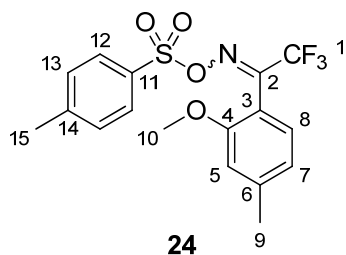
**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -65.9$ (**H**),  $-68.3$  (**N**, s,  $\text{CF}_3$ ).

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu} = 3300\text{ cm}^{-1}$  (w,br), 3066 (w), 2969 (w), 2944 (w), 2875 (w), 1612 (m), 1577 (m), 1510 (m), 1464 (m), 1409 (m), 1336 (m), 1286 (m), 1261 (m), 1160 (s), 1131 (s), 1036 (m), 1005 (m), 948 (s), 769 (m), 748 (w), 721 (m), 683 (w), 610 (m), 542 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 283 nm (3.49), 240 (3.61), 231 (3.41).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 233.1 (21), 217.1 (15), 202.1 (15), 148.1 (100), 133.0 (39), 121.0 (36), 118.0 (33), 104.0 (18), 77.0 (25).

**HREIMS**: ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_2$ : 233.06581; gef. 233.06604 (1.0 ppm).

**2,2,2-Trifluor-1-(2-methoxy-4-methylphenyl)ethanon-O-tosyloxim (24)**

Oxim **23** (1.55 g, 6.6 mmol, 1.0 Äq.) wurde in TBME (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, und es wurden NEt<sub>3</sub> (1.38 mL, 10.0 mmol, 1.5 Äq.) und TsCl (1.39 g, 7.3 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben. Die Lösung rührte 12 h und erwärmte sich auf RT. Anschließend wurde die organische Phase mit H<sub>2</sub>O (20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit TBME extrahiert (3\*20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel [PE/EA = 10/1] gereinigt. Das tosylierte Oxim **24** (2.14 g, 5.5 mmol, 83%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Die Verbindung lag als Gemisch aus *E/Z*-Diastereomeren vor. Da die Konfiguration nicht aufgeklärt werden konnte, seien Haupt- (**H**) und Nebenprodukt (**N**) unterschieden.

**DC** (PE/EA): *R*<sub>f</sub> = 10/1: 0.1.

**Schmp.:** 92-95 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.89-7.85 (m, 4H, 12-*H*, **H**, **N**), 7.39-7.34 (m, 4H, 13-*H*, **H**, **N**), 6.99-6.96 (2H, 8-*H*, **H**, **N**), 6.82-6.72 (m, 4H, 5-*H*, 7-*H*, **H**, **N**), 3.77 (s, 3H, 10-*H*, **H**), 3.73 (s, 3H, 10-*H*, **N**), 2.48 (s, 3H, 15-*H*, **N**), 2.46 (s, 3H, 15-*H*, **H**), 2.39 (s, 3H, 9-*H*, **N**), 2.37 (s, 3H, 9-*H*, **H**).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 158.5 (1C, C-4, **H**), 156.8 (1C, C-4, **N**), 155.3 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 34.4 Hz, 1C, C-2, **H**), 153.1 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 34.6 Hz, 1C, C-2, **N**), 145.7 (1C, C-14, **N**), 145.6 (1C, C-14, **H**), 144.1 (1C, C-6, **H**), 143.6 (1C, C-6, **N**), 131.8 (1C, C-11, **H**), 131.7 (1C, C-11, **N**), 130.7 (1C, C-8, **H**), 129.74 (2C, C-13, **H**), 129.70 (2C, C-13, **N**), 129.2 (2C, C-12, **N**), 129.1 (2C, C-12, **H**), 128.2 (1C, C-8, **N**), 121.4 (1C, C-7, **H**), 121.3 (1C, C-7, **H**), 119.6 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 277.2 Hz, 1C, C-1, **N**), 116.9 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 277.2 Hz, 1C, C-1, **H**), 114.8 (1C, C-3, **H**), 112.3 (1C, C-5, **N**), 112.0 (1C, C-5, **H**), 111.5 (1C, C-3, **H**), 55.6 (2C, C-10, **H**, **N**), 21.9 (2C, C-9, **H**, **N**), 21.8 (1C, C-15, **N**), 21.7 (1C, C-15, **H**).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -65.2$  (**H**),  $-68.3$  (**N**).

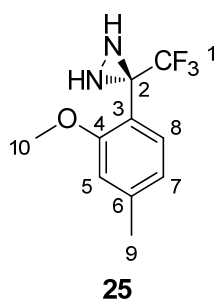
**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu} = 3014\text{ cm}^{-1}$  (w), 2941 (w), 1609 (m), 1575 (w), 1506 (w), 1462 (m), 1385 (s), 1344 (m), 1288 (m), 1264 (m), 1182 (s), 1146 (s), 1093 (m), 1032 (m), 1003 (m), 988 (m), 903 (m), 862 (m), 807 (s), 743 (s), 716 (m), 664 (s), 634 (m), 608 (m), 587 (m), 544 (s).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \varepsilon$ ) = 293 nm (3.51), 265 (3.65), 240 (3.91).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 387.1 (48), 217.1 (13), 155.0 (100), 148.1 (51), 91.0 (71).

**HREIMS**: ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_4\text{S}$ : 387.07466; gef. 387.07483 (0.4 ppm).

### 3-(2-Methoxy-4-methylphenyl)-3-(trifluormethyl)diaziridin (**25**)



Das tosylierte Oxim **24** (2.08 g, 5.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (20 mL) gelöst und zu ca. 50 mL  $\text{NH}_3$  (fl.) bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft. Die Kühlung wurde entfernt und das Reaktionsgemisch erwärmte sich langsam auf RT. Das entstandene Salz wurde abfiltriert und der Vorgang mehrfach wiederholt, bis der gewünschte Umsatz erreicht war. Filtration und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte bei dreimaliger Wiederholung das Diaziridin **25** (715 mg, 3.1 mmol, 58%) als farblosen Feststoff.

**DC** (PE/EA):  $R_f = 4/1$ : 0.3.

**Schmp.**:  $75\text{--}78^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.36$  (m, 1H, 8-*H*), 6.83–6.80 (m, 1H, 7-*H*), 6.73 (s(br), 1H, 5-*H*), 3.86 (s, 3H, 10-*H*), 2.67 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4\text{ Hz}$ , N-*H*), 2.44 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4\text{ Hz}$ , N-*H*), 2.38 (s, 3H, 9-*H*).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.4$  (1C, C-4), 142.0 (1C, C-6), 130.7 (1C, C-8), 123.6 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 278.5\text{ Hz}$ , 1C, C-1), 121.2 (1C, C-7), 117.1 (1C, C-3), 111.9 (1C, C-5), 55.9 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 37.3\text{ Hz}$ , 1C, C-2), 55.5 (1C, C-10), 21.8 (1C, C-9).

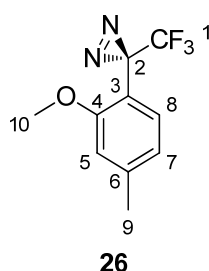
**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -77.7$ .

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3259 cm<sup>-1</sup> (m), 3239 (m), 3021 (w), 2966 (w), 2942 (w), 2841 (w), 1612 (m), 1582 (m), 1513 (m), 1468 (m), 1413 (m), 1391 (m), 1285 (m), 1266 (m), 1223 (m), 1196 (m), 1170 (m), 1144 (s), 1125 (s), 1091 (m), 1031 (m), 949 (m), 930 (m), 860 (m), 814 (m), 746 (m), 723 (w), 599 (m), 544 (m).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 282 nm (3.43), 276 (3.43), 238 (3.13).

**HRESIMS**: ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup>: 233.08962; gef. 233.08957 (0.2 ppm).

### 3-(2-Methoxy-4-methylphenyl)-3-(trifluormethyl)-3*H*-diazirin (**26**)



Diaziridin **25** (682 mg, 2.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in TBME (20 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zur Lösung wurden NEt<sub>3</sub> (0.89 mL, 6.6 mmol, 2.2 Äq.) und Iod (895 mg, 3.5 mmol, 1.2 Äq.) in TBME (ca. 10 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung rührte unter dem Ausschluss von Lichteinstrahlung 2 h. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die organische Phase mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1 M aq., 20 mL) und Zitronensäure (0.1 M aq., 20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt ( $p_{\min}$  = 100 mbar, 40 °C). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel [PE] gereinigt. Durch mehrfaches Entfernen des Lösungsmittels und erneuter Zugabe von CHCl<sub>3</sub> wurden Cyclohexanverunreinigungen aus dem Produkt entfernt und das Diazirin **26** (635 mg, 2.8 mmol, 95%) als farbloses Öl erhalten.

**DC** (PE):  $R_f$  = 0.5.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.34-7.32 (m, 1H, 8-*H*), 6.78-6.76 (m, 1H, 7-*H*), 6.72 (s(br), 1H, 5-*H*), 3.90 (s, 3H, 10-*H*), 2.35 (s, 3H, 9-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 159.8 (1C, C-4), 142.7 (1C, C-6), 130.7 (1C, C-8), 122.2 (q, <sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$  = 274.7 Hz, 1C, C-1), 121.6 (1C, C-7), 113.8 (1C, C-3), 112.4 (1C, C-5), 55.7 (1C, C-10), 26.3 (q, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 42.4 Hz, C-2), 21.8 (1C, C-9).

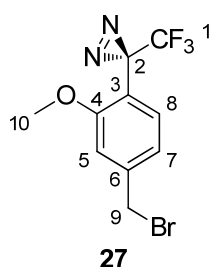
**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -69.6.

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3011 cm<sup>-1</sup> (w), 2943 (w), 2843 (w), 1616 (m), 1679 (m), 1512 (m), 1465 (m), 1411 (m), 1337 (m), 1287 (m), 1267 (m), 1227 (m), 1186 (s), 1147 (s), 1037 (s), 944 (s), 912 (m), 852 (m), 810 (m), 747 (m), 717 (m), 603 (m), 544 (m).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 327 nm (3.48), 283 (3.36), 239 (3.24), 233 (3.08), 231 (3.08).

**HRESIMS** ber. für die Azinbildung C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>+</sup> [2M-N<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>: 455.11647; gef. 455.11668 (0.5 ppm).

### 3-(4-(Brommethyl)-2-methoxyphenyl)-3-(trifluormethyl)-3H-diazirin (**27**)



Diazirin **26** (300 mg, 1.3 mmol, 1.0 Äq.) wurde in CCl<sub>4</sub> (2 mL) gelöst. Zur Lösung wurde NBS (231 mg, 1.3 mmol, 1.0 Äq.) gegeben und die Lösung auf 60 °C erwärmt. Bei 60 °C wurde AIBN (15 mg, 7 mol%) zugegeben und auf 80-100 °C erwärmt. Die Reaktion rührte für 20 min und wurde anschließend auf 0 °C gekühlt. Entstandenes Succinimid wurde abfiltriert und der Filterkuchen mit CCl<sub>4</sub> (3\*5 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel [PE] gereinigt. Das bromierte Diazirin **27** wurde als farbloses Öl (177 mg, 573  $\mu$ mol, 44%) erhalten.

**DC** (PE):  $R_f$  = 0.2.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.43-7.41 (m, 1H, 8-*H*), 6.99-6.98 (m, 1H, 7-*H*), 6.942-6.938 (m, 1H, 5-*H*), 4.44 (s, 2H, 9-*H*), 3.94 (s, 3H, 10-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 160.1 (1C, C-4), 142.0 (1C, C-6), 131.4 (1C, C-8), 122.0 (q, <sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$  = 274.9 Hz, 1C, C-1), 121.1 (1C, C-7), 116.9 (1C, C-3), 112.1 (1C, C-5), 55.9 (1C, C-10), 32.4 (1C, C-9), 26.1 (q, <sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$  = 42.6 Hz, 1C, C-2).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -69.4.

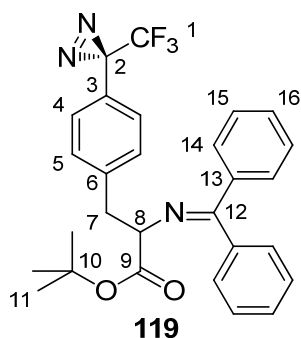
**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3013 cm<sup>-1</sup> (w), 2970 (w), 2943 (w), 2845 (w), 1613 (m), 1578 (m), 1509 (m), 1463 (m), 1416 (m), 1336 (m), 1290 (m), 1267 (m), 1219 (m), 1186

(s), 1148 (s), 1034 (s), 954 (m), 924 (m), 857 (m), 821 (m), 725 (m), 688 (m), 667 (m), 567 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \varepsilon$ ) = 293 nm (3.50), 240 (3.82), 239 (3.52).

**HRESIMS**: ber. für das aus dem Carben gebildete OMe-Halbacetal für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}^{79}\text{BrF}_3\text{O}_3\text{Na}^+$ : 350.98141; gef. 350.98173 (0.9 ppm).

***tert*-Butyl-2-((diphenylmethyl)amino)-3-(4-(3-(trifluormethyl)-3*H*-diazirin-3-yl)phenyl)propanoat (**119**)**



Unter Ar-Atmosphäre wurde *tert*-Butyl-2-((diphenylmethyl)amino)acetat **117** (1.0 g, 3.4 mmol, 1.1 Äq.) in trockenem THF (8 mL) gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Zur Lösung wurde LHMDs (3.7 mL, 3.7 mmol, 1.2 Äq., 1.0 m in Hexan) getropft und 30 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus Bromid **78** (855 mg, 3.1 mmol, 1.0 Äq.) in THF (2 mL) zugetropft. Die Reaktion wurde für 16 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend durch die Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ges. aq., 5 mL) beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit EA (3\*5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel [PE/EA: 20/1→10/1] von Verunreinigungen getrennt und das Diazirin **119** als farbloses Öl (100 mg, 203  $\mu\text{mol}$ , 7%) erhalten.

**DC** (PE/EA):  $R_f$  = 10/1: 0.4.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.57-7.55 (m, 2H, 14-*H*), 7.38-7.25 (m, 6H, 14-*H*, 15-*H*), 7.10-7.02 (m, 4H, 4-*H*, 5-*H*), 6.60-6.59 (m, 2H, 16-*H*), 4.09 (dd,  $J$  = 4.3, 9.1 Hz, 1H, 8-*H*), 3.23 (dd,  $J$  = 4.3, 13.4 Hz, 1 H, 7-*H*), 3.15 (dd,  $J$  = 9.1, 13.4 Hz, 1 H, 7-*H*), 1.44 (s, 9H, 11-*H*).

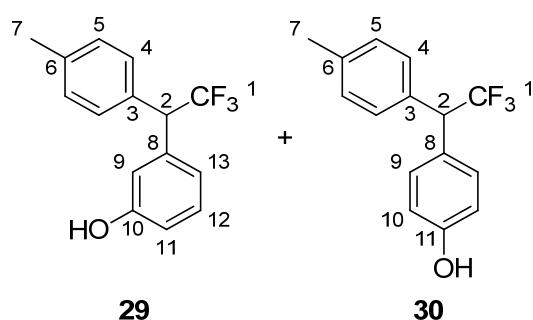
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 170.6 (1C, C-12), 170.4 (1C, C-9), 140.5 (1C, C-6), 139.23 (1C, C-13), 136.1 (1C, C-13), 130.3 (2C, C-5), 130.3 (1C, C-14), 128.7 (2C,

C-14), 128.4 (1C, C-14), 128.1 (2C, C-15), 128.0 (2C, C-15), 127.5 (2C, C-16), 126.9 (1C, C-3), 126.3 (2C, C-4), 122.2 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 274.6$  Hz, 1C, C-1), 81.4 (1C, C-10), 67.5 (1C, C-8), 39.1 (1C, C-7), 28.3 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 40.3$  Hz, 1C, C-2), 28.0 (3C, C-11).

$^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -65.8$ .

### 6.3.1 Bestrahlungsexperimente von Diazirin 4 mit Phenol (6)

#### 3-(2,2,2-Trifluor-1-(*p*-tolyl)ethyl)phenol (29) und 4-(2,2,2-Trifluor-1-(*p*-tolyl)ethyl)phenol (30)



Diazirin **4** (100 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) wurde zusammen mit Phenol (**6**, 47 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) in DCM (50 mL) gelöst und 2 h bei  $\lambda_{\text{max}} = 350$  nm bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Produktgemisch per HPLC [MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  = 5/1] getrennt. (**29** und **30** als Gemisch **29** = **N**, **30** = **H**)

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.25\text{--}7.23$  (m, 4H, 4-*H*, **H**, **N**), 7.22-7.20 (m, 3H, 9-*H*, **H**, 12-*H*, **N**), 7.16-7.15 (m, 4H, 5-*H*, **H**, **N**), 6.95-6.94 (m, 1H, 13-*H*, **N**), 6.83 (s(br), 1H, 9-*H*, **N**), 6.80-6.79 (m, 2H, 10-*H*, **H**), 6.78-6.76 (m, 1H, 11-*H*, **N**), 4.78 (s,(br), 2H, O-*H*, **H**, **N**), 4.59 (q,  $^3J_{\text{FH}} = 9.9$  Hz, 2-*H*, **H**), 4.58 (q,  $^3J_{\text{FH}} = 9.9$  Hz, 2-*H*, **N**), 2.33 (s, 6H, 7-*H*, **H**, **N**).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 155.6$  (1C, C-11, **H**), 155.1 (1C, C-10, **N**), 137.8 (1C, C-6, **H**), 137.6 (1C, C-6, **N**), 137.3 (1C, C-8, **N**), 132.7 (1C, C-3, **H**), 132.2 (1C, C-3, **N**), 130.4 (2C, C-9, **H**), 129.9 (1C, C-12, **N**), 129.4 (4C, C-5, **H**, **N**), 128.9 (2C, C-4, **H**), 128.2 (2C, C-4, **N**), 127.9 (1C, C-8, **H**), 126.3 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 280.9$  Hz, 1C, C-1, **H**), 126.1 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 280.6$  Hz, 1C, C-1, **N**), 121.6 (1C, C-13, **N**), 116.0 (1C, C-11, **N**), 115.5 (2C, C-10, **H**), 114.8 (1C, C-9, **N**), 54.9 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 27.7$  Hz, 1C, C-2, **N**), 54.3 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 27.7$  Hz, 1C, C-2, **N**), 21.0 (2C, C-7, **H**, **N**)

$^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -66.3$  (**N**),  $-66.7$  (**H**).

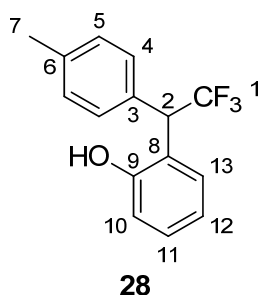


**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = **H**: 266.1 (67), 197.1 (100), 182.1 (39).

**N**: 266.1 (45), 197.1 (100), 182.1 (23).

**HREIMS**: ber. für  $C_{15}H_{13}F_3O$ : 266.09130; gef. **H** = 266.09158 (1.0 ppm),  
**N** = 266.09190 (0.2 ppm).

## 2-(2,2,2-Trifluor-1-(*p*-tolyl)ethyl)phenol (**28**)



Durchführung analog zu der von **29** und **30**.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.52-7.51 (m, 1H, 13-*H*), 7.28-7.27 (m, 2H, 4-*H*), 7.19-7.16 (m, 1H, 11-*H*), 7.14-7.13 (m, 2H, 5-*H*), 6.99-6.96 (m, 1H, 12-*H*), 6.80-6.74 (m, 1H, 10-*H*), 5.18 (q,  $^3J_{\text{FH}} = 10.2$  Hz, 1H, 2-*H*), 4.79 (s, 1H, O-*H*), 2.32 (s, 3H, 7-*H*).

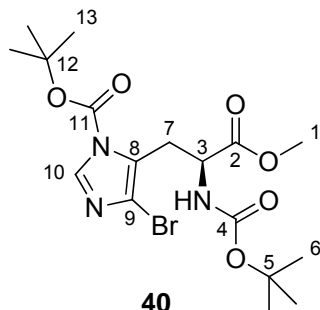
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.0 (1C, C-9), 137.7 (1C, C-6), 132.1 (1C, C-3), 129.3 (2C, C-5), 129.2 (2C, C-4), 129.1 (1C, C-13), 128.9 (1C, C-11), 126.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 280.3$  Hz, 1C, C-1), 122.7 (1C, C-3), 121.2 (1C, C-8), 115.8 (1C, C-10), 47.2 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 27.9$  Hz, 1C, C-2), 21.1 (1C, C-7).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -66.0.

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 266.1 (60), 246.1 (25), 231.1 (31), 182.1 (23), 107.1 (100),

**HREIMS**: ber. für  $C_{15}H_{13}F_3O$ : 266.09130; gef. 266.09185 (2.4 ppm).

## 6.4 Verbindungen aus Kapitel 5.3

**(S)-tert-Butyl-4-brom-5-(2-((tert-butoxycarbonyl)amino)-3-methoxy-3-oxopropyl)-1H-imidazol-1-carboxylat (40)**

L- $N_{\alpha}$ , $N_{\delta}$ -Diboc-His-OMe **36** (200 mg, 541  $\mu$ mol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (5 mL) gelöst. Zur Lösung wurde NBS (106 mg, 595  $\mu$ mol, 1.1 Äq.) und anschließend  $\text{AlCl}_3$  (7 mg, 10 mol%) gegeben. Die Lösung wurde 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.1 M aq., 1.0 mL) beendet und weitere 5 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM (2\*5 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt an Kieselgel [PE/EA = 1/1]. Das bromierte Histidin **40** (64 mg, 142  $\mu$ mol, 26%) wurde als farbloses Öl erhalten.

**DC** (PE/EA):  $R_f$  = 1/1: 0.7.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.11 (s, 1H, 10-*H*), 5.72 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, N-*H*), 4.61 (td,  $J$  = 5.3, 8.2 Hz, 1H, 3-*H*), 3.74 (s, 3H, 1-*H*), 3.10 (dd,  $J$  = 5.4, 14.8 Hz, 1H, 7-*H*), 3.02 (dd,  $J$  = 4.8, 10.4 Hz, 1H, 7-*H*), 1.63 (s, 9H, 13-*H*), 1.44 (s, 9H, 6-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 172.1 (1C, C-2), 155.4 (1C, C-4), 146.1 (1C, C-11), 139.3 (1C, C-8), 138.8 (1C, C-10), 100.1 (1C, C-9), 86.7 (1C, C-12), 79.8 (1C, C-5), 52.6 1C, C-3(), 52.4 (1C, C-1), 29.3 (1C, C-7), 28.3 (3C, C-6), 27.9 (3C, C-13).

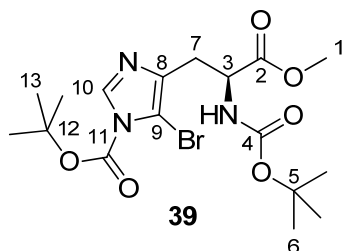
**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3388  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2980 (w), 1752 (m), 1711 (m), 1502 (m), 1483 (m), 1457 (m), 1437 (m), 1364 (m), 1291 (m), 1246 (m), 1150 (s), 1027 (m), 844 (m), 751 (s), 665 (m), 610 (w).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 249 nm (3.54).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) aufgelistet für  $^{81}\text{Br}$  = 449.1 (1), 393.0 (1), 347.1 (2), 291.0 (4), 232.0 (11), 162.0 (35), 57.1 (100).

**HREIMS**: ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}^{81}\text{BrN}_3\text{O}_6$ : 449.09790; gef. 449.09790 (0.0 ppm).

**(S)-tert-Butyl-5-brom-4-(2-((tert-butoxycarbonyl)amino)-3-methoxy-3-oxopropyl)-1H-imidazol-1-carboxylat (39)**



L- $N_\alpha$ , $N_\zeta$ -Diboc-His-OMe **35** (265 mg, 717  $\mu$ mol, 1.0 Äq) wurden in DCM (5 mL) gelöst. Zur Lösung wurde NBS (140 mg, 789  $\mu$ mol, 1.1 Äq.) und anschließend  $\text{AlCl}_3$  (11 mg, 10 mol%) gegeben. Die Lösung rührte 15 min bei RT. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.1 M aq., 1.0 mL) beendet und weitere 5 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM (2\*5 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel [PE/EA = 1/1] gereinigt. Das bromierte Histidin **39** (94 mg, 210  $\mu$ mol, 29%) wurde als farbloses Öl erhalten.

**DC** (PE/EA):  $R_f$  = 1/1: 0.7.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.98 (s, 1H, 10-*H*), 5.12 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 1H, N-*H*), 4.67 (dt,  $J$  = 5.1, 9.7 Hz, 1H, 3-*H*), 3.76 (s, 3H, 1-*H*), 3.42 (dd,  $J$  = 5.0, 14.4 Hz, 1H, 7-*H*), 3.11 (dd,  $J$  = 10.2, 14.2 Hz, 1H, 7-*H*), 1.65 (s, 9H, 13-*H*), 1.34 (s, 9H, 6-*H*).

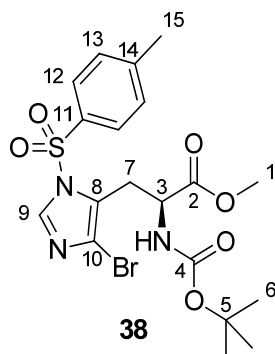
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 172.0 (1C, C-2), 154.9 (1C, C-4), 146.8 (1C, C-11), 137.5 (1C, C-10), 124.9 (1C, C-8), 120.6 (1C, C-9), 86.9 (1C, C-12), 79.9 (1C, C-5), 52.5 (1C, C-1), 52.4 (1C, C-3), 28.8 (1C, C-7), 28.2 (3C, C-6), 27.9 (3C, C-13).

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3380  $\text{cm}^{-1}$  (w), 3139 (w), 2980 (m), 1741 (m), 1712 (m), 1504 (m), 1477 (m), 1436 (m), 1370 (m), 1329 (m), 1297 (m), 1277 (m), 1250 (m), 1158 (s), 1116 (s), 1047 (m), 951 (m), 846 (m), 770 (m), 677 (m), 540 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 250 nm (3.56).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%), aufgelistet für  $^{81}\text{Br}$  = 449.1 (1), 332.0 (5), 293.0 (9), 276.0 (8), 232.0 (25), 162.0 (90).

**HREIMS**: ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}^{81}\text{BrN}_3\text{O}_6$ : 449.09790; gef. 449.09790 (0.0 ppm).

**(S)-Methyl-3-(4-brom-1-tosyl-1*H*-imidazol-5-yl)-2-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)propanoat (**38**)**

L-*N*<sub>α</sub>-Boc-His-Br **34** (800 mg, 2.3 mmol, 1.0 Äq.) wurde in einer Mischung aus TBME und DCM (v/v = 20 mL/20 mL) gelöst. Zur Lösung wurde NEt<sub>3</sub> (0.33 ml, 2.4 mmol, 1.05 Äq.) gegeben, die Lösung auf 0 °C gekühlt und für weitere 10 min gerührt. Anschließend wurde TsCl (484 mg, 2.5 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben. Die Lösung rührte 72 h und wurde anschließend unter vermindertem Druck eingedunstet. Der Rückstand wurde mit H<sub>2</sub>O (25 mL) aufgenommen und mit EA (25 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde anschließend nochmals mit TBME (2\*10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel [PE/EA = 2/1] gereinigt. Es wurden die Konstitutionsisomere **38** (504 mg, 1.0 mmol, 44%) als farbloser Feststoff und **37** (228 mg, 455 µmol, 20%) als farbloses Öl erhalten.

**DC** (PE/EA): *R*<sub>f</sub> = 2/1: 0.2.

**Schmp.**: 104-108 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.04 (s, 1H, 9-*H*), 7.83-7.81 (m, 2H, 12-*H*), 7.40-7.37 (m, 2H, 13-*H*), 5.15 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, N-*H*), 4.64 (dt, *J* = 5.4, 9.5 Hz, 1H, 3-*H*), 3.77 (s, 3H, 1-*H*), 3.14 (dd, *J* = 5.4, 14.9 Hz, 1H, 7-*H*), 3.00 (dd, *J* = 9.9, 14.9 Hz, 1H, 7-*H*), 2.46 (s, 3H, 15-*H*), 1.39 (s, 9H, 6-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 171.6 (1C, C-2), 154.7 (1C, C-4), 146.9 (1C, C-14), 137.4 (1C, C-9), 134.2 (1C, C-11), 130.6 (2C, C-13), 127.7 (2C, C-12), 124.5 (1C, C-8), 120.9 (1C, C-10), 80.0 (1C, C-5), 52.7 (1C, C-3), 28.2 (3C, C-6), 27.8 (1C, C-7), 21.8 (1C, C-15).

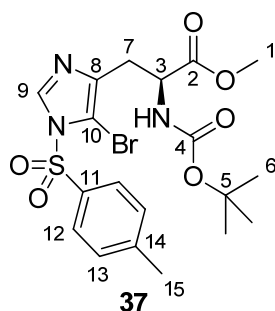
**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3354 cm<sup>-1</sup> (w), 3133 (w), 2918 (w), 1738 (m), 1696 (m), 1595 (w), 1515 (m), 1460 (m), 1433 (m), 1384 (m), 1367 (m), 1324 (w), 1289 (m), 1213

(w), 1161 (s), 1113 (s), 1084 (m), 1047 (m), 1020 (m), 947 (m), 853 (m), 812 (m), 780 (m), 759 (w), 704 (w), 667 (s), 591 (s), 542 (s).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 241 nm (4.04).

**HRESIMS**: ber. für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub><sup>81</sup>BrN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>SNa<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 526.04409; gef. 526.04425 (0.3 ppm).

**(S)-Methyl-3-(5-brom-1-tosyl-1*H*-imidazol-4-yl)-2-((*tert*-butoxy-carbonyl)amino)propanoat (37)**



Durchführung analog zu Verbindung **38**

**DC** (PE/EA):  $R_f$  = 2/1: 0.1.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.75 (s, 1H, 9-*H*), 7.78-7.76 (m, 2H, 12-*H*), 7.19-7.17 (m, 2H, 13-*H*), 5.69 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H, N-*H*), 4.51 (dd, 8.1, 13.2 Hz, 1H, 3-*H*), 3.71 (s, 3H, 1-*H*), 3.23 (dd,  $J$  = 4.4, 14.9 Hz, 1H, 7-*H*), 3.09 (dd,  $J$  = 8.5 15.1 Hz, 1H, 7-*H*), 2.36 (s, 3H, 15-*H*), 1.34 (s, 9H, 6-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.0 (1C, C-2), 155.3 (1C, C-4), 141.0 (1C, C-11), 140.9 (1C, C-14), 135.2 (1C, C-9), 129.1 (2C, C-13), 128.3 (1C, C-8), 125.9 (2C, C-12), 103.7 (1C, C-10), 80.2 (1C, C-5), 52.9 (1C, C-1), 52.4 (1C, C-3), 28.2 (3C, C-6), 27.1 (1C, C-7), 21.4 (1C, C-15).

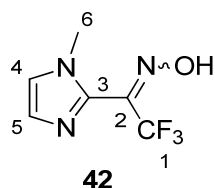
**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3324 cm<sup>-1</sup> (w), 3177 (w), 2979 (m), 2851 (w), 2623 (w), 1739 (s), 1708 (s), 1619 (w), 1498 (m), 1437 (m), 1367 (m), 1222 (m), 1155 (s), 1118 (s), 1031 (m), 1007 (s), 919 (w), 848 (w), 814 (m), 779 (w), 679 (s), 629 (m), 596 (m), 565 (s).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 239 nm (3.50).

**HRESIMS**: ber. für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub><sup>81</sup>BrN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>SNa<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 526.04409; gef. 526.04414 (0.1 ppm).

## 6.5 Verbindungen aus Kapitel 5.4

### 2,2,2-Trifluor-1-(1-methyl-1*H*-imidazol-2-yl)ethanonoxim (**42**)



2,2,2-Trifluor-1-(1-methyl-1*H*-imidazol-2-yl)ethanon (800 mg, 4.5 mmol, 1.0 Äq.) und  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (313 mg, 6.7 mmol, 1.4 Äq.) wurden in Pyridin (3.5 mL) gelöst. Die Lösung refluxierte 2 h, und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit TBME (5 mL) aufgenommen und mit Zitronensäure (0.2 M aq., 2\*5 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit EA (5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Oxim **42** (600 mg, 3.1 mmol, 69%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**DC** (EA):  $R_f = 0.7$ .

**Schmp.**: 118-120 °C.

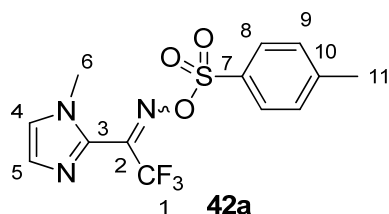
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 7.346\text{--}7.343$  (m, 1H, 5-*H*), 7.135-7.132 (m, 2H, 4-*H*), 3.72 (s, 3H, 6-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 140.0$  (q,  $^2J_{\text{CF}} = 34.2$  Hz, 1C, C-2), 135.3 (1C, C-3), 129.7 (1C, C-5), 124.3 (1C, C-4), 121.4 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273.0$  Hz, 1C, C-1), 34.2 (1C, C-6).

**$^{19}\text{F NMR}$**  (376 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = -65.8$ . **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3177$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2653 (m,br), 2564 (m,br), 2476 (m,br), 1851 (m,br), 1653 (m), 1470 (m), 1442 (m), 1413 (m), 1324 (s), 1283 (w), 1202 (s), 1122 (s), 1055 (m), 1024 (s), 977 (s), 932 (s), 798 (w), 760 (s), 718 (s), 654 (w), 620 (m).

**UV-Vis** (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 262 nm (3.53), 203 (3.91).

**MSESIHR**: ber. für  $\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_3\text{NO}^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 194.05357; gef. 194.05314 (2.2 ppm).

**2,2,2-Trifluor-1-(1-methyl-1*H*-imidazol-2-yl)ethanon-*O*-tosyloxim (42a)**

Oxim **42** (581 mg, 3.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. NEt<sub>3</sub> (0.62 mL, 4.5 mmol, 1.5 Äq.) und TsCl (688 mg, 3.6 mmol, 1.2 Äq.) wurden zugegeben, und die entstandene Lösung erwärmte sich über Nacht auf RT. Die Lösung wurde mit H<sub>2</sub>O (10 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit DCM (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch säulen-chromatographische Reinigung [PE/EA = 4/1→2/1] wurde das Oxim **42a** (787 mg, 2.5 mmol, 82%) als gelbliches Öl erhalten.

**DC** (PE/EA): *R*<sub>f</sub> = 2/1: 0.5

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.88-7.85 (m, 2H, 8-*H*), 7.40-7.38 (m, 2H, 9-*H*), 7.233-7.230 (m, 1H, 5-*H*), 7.113-7.111 (m, 1H, 4-*H*), 3.68 (s, 3H, 6-*H*), 2.41 (s, 3H, 11-*H*).

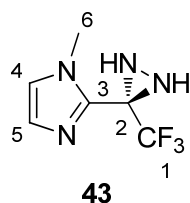
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 146.8 (1C, C-10), 145.8 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 35.6 Hz, 1C, C-2), 132.3 (1C, C-3), 130.9 (1C, C-5), 130.4 (1C, C-7), 130.1 (2C, C-9), 129.4 (2C, C-8), 124.4 (1C, C-4), 118.9 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 277.5 Hz, 1C, C-1), 34.6 (1C, C-6), 21.8 (1C, C-11).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -67.0. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3146 cm<sup>-1</sup> (w), 3058 (w), 1646 (w), 1592 (m), 1467 (m), 1419 (w), 1371 (m), 1306 (m), 1281 (m), 1198 (s), 1164 (s), 1092 (m), 1046 (w), 996 (m), 917 (m), 885 (s), 787 (m), 768 (s), 743 (m), 708 (s), 681 (s), 652 (m), 628 (m), 613 (s), 546 (s).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 292 nm (3.78), 276 (3.73), 239 (3.87).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 347.0 (33), 155.0 (55), 91.0 (100).

**MSEIHR**: ber. für C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S: 347.05460; gef. 347.05506 (1.3 ppm).

**1-Methyl-2-(3-(trifluormethyl)diaziridin-3-yl)-1H-imidazol (43)**

Das tosylierte Oxim **42a** (733 mg, 2.1 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (10 mL) gelöst und zu auskondensiertem, flüssigem NH<sub>3</sub> (10-20 mL) bei –78 °C gegeben. Die Lösung wurde für 2 h bei –78 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung, aus der langsam NH<sub>4</sub>OTs ausfiel, innerhalb von 30 min auf RT erwärmt. Die Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit DCM (10 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Diaziridin **43** (326 mg, 1.88 mmol, 89%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**DC** (EA):  $R_f = 0.5$ .

**Schmp.**: 99-101 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.050$ - $7.047$  (m, 1H, 5-*H*),  $6.932$ - $6.930$  (m, 1H, 4-*H*),  $3.79$  (s, 3H, 6-*H*),  $2.81$  (s, 2H, N-*H*).

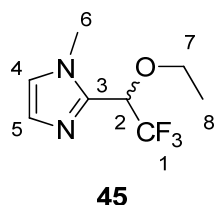
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 138.8$  (1C, C-3),  $128.8$  (1C, C-5),  $123.0$  (1C, C-4),  $122.8$  (q,  $^1J_{CF} = 278.1$  Hz, 1C, C-1),  $52.5$  (q,  $^2J_{CF} = 38.7$  Hz, 1C, C-2),  $33.5$  (1C, C-6).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -76.2$ . **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3230$  cm<sup>-1</sup> (m),  $3068$  (w,br),  $2962$  (w),  $1726$  (w),  $1667$  (w),  $1575$  (w),  $1491$  (m),  $1468$  (w),  $1416$  (m),  $1345$  (w),  $1281$  (m),  $1247$  (m),  $1132$  (s),  $1082$  (m),  $957$  (m),  $929$  (m),  $874$  (m),  $763$  (s),  $700$  (m),  $680$  (m),  $618$  (w),  $558$  (w).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) =  $300$  nm (2.69),  $288$  (2.69),  $239$  (3.00),  $233$  (2.46).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) =  $192.1$  (9),  $176.0$  (51),  $143.0$  (45),  $94.0$  (100).

**MSEIHR**: ber. für C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:  $192.06173$ ; gef.  $192.06217$  (2.3 ppm).

**2-(1-Ethoxy-2,2,2-trifluorethyl)-1-methyl-1H-imidazol (45)**



Diaziridin **43** (100 mg, 525  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) wurde in EtOH (10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt.  $\text{NEt}_3$  (0.146 mL, 1.1 mmol, 2.0 Äq.) wurde zugegeben, gefolgt von tropfenweiser Zugabe von  $\text{I}_2$  (133 mg, 525  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.), welches zuvor in EtOH (10 mL) gelöst wurde. Die Lösung rührte 5 min bei 0 °C, anschließend wurden im Hochvakuum, das entstandene Diazirin **1** und das Lösungsmittel verdampft und in einer U-rohrförmigen Kühlfalle bei –78 °C auskondensiert. Das Kondensat erwärmte sich über Nacht auf RT. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt ( $p_{\text{min}} = 50 \text{ mbar}$ , 40 °C) und der entstandene Ether **45** (5 mg, 24  $\mu\text{mol}$ , 5%) säulenchromatographisch an Kieselgel [ $\text{CHCl}_3$ ] als gelbliches Öl isoliert.

**DC** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $R_f = 0.1$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.029\text{--}7.026$  (m, 1H, 5-*H*), 6.918–6.915 (m, 1H, 4-*H*), 5.03 (q,  $^3J_{\text{FH}} = 7.4 \text{ Hz}$ , 1H, 2-*H*), 3.79 (s, 3H, 6-*H*), 3.71–3.56 (m, 2H, 7-*H*), 1.25 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 3H, 8-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 139.224\text{--}139.207$  (m, 1C, C-3), 128.4 (1C, C-5), 124.0 (1C, C-4), 123.4 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 282.3 \text{ Hz}$ , 1C, C-1), 76.1 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32.9 \text{ Hz}$ , 1C, C-2), 67.1 (1C, C-7), 33.697–33.674 (m, 1C, C-6), 14.9 (1C, C-8).

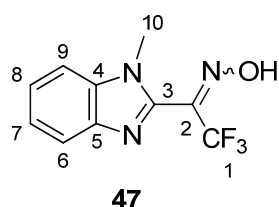
**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -75.0$ . **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3267 \text{ cm}^{-1}$  (w,br), 3114 (w), 2982 (w), 2938 (w), 2902 (w), 1739 (w), 1670 (m), 1580 (w), 1492 (m), 1447 (w), 1411 (m), 1355 (m), 1299 (m), 1175 (s), 1150 (s), 1124 (s), 1101 (s), 906 (m), 864 (w), 808 (m), 751 (m), 700 (m), 670 (m), 633 (w), 583 (w), 537 (w).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 283 nm (3.19), 239 (3.19), 232 (3.05).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 208.1 (11), 164.0 (100), 144.0 (53), 111.0 (77), 83.0 (17).

**MSEIHR**: ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ : 208.08180; gef. 208.08183 (0.3 ppm).

## 2,2,2-Trifluor-1-(1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)ethanonoxim (**47**)



Keton **46** (1.50 g, 6.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Pyridin (20 mL) gelöst. Anschließend wurde  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (685 mg, 9.9 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit TBME

(20 mL) und H<sub>2</sub>O (20 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit H<sub>2</sub>O (20 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit TBME (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Zitronensäure (0.2 M, aq., 20 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Oxim **47** (664 mg, 2.8 mmol, 43%) als gelblicher Feststoff erhalten.

**DC** (PE/EA):  $R_f = 2/1$ : 0.4.

**Schmp.**: 204-207 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 13.89 (s, 1H, O-*H*), 7.76-7.74 (m, 1H, 6-*H*), 7.68-7.66 (m, 1H, 9-*H*), 7.41-7.37 (m, 1H, 8-*H*), 7.33-7.29 (m, 1H, 7-*H*), 3.73 (s, 3H, 10-*H*)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 142.3 (1C, C-5), 140.3 (1C, C-3), 138.2 (q, <sup>2</sup> $J_{CF}$  = 34.0 Hz, 1C, C-2), 135.3 (1C, C-4), 123.9 (1C, C-8), 122.6 (1C, C-7), 120.4 (q, <sup>1</sup> $J_{CF}$  = 273.3 Hz, 1H, C-1), 119.9 (1C, C-6), 111.1 (1C, C-9), 31.0 (1C, C-10),

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = -64.2.

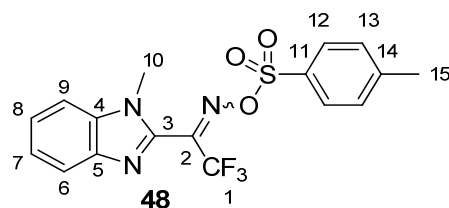
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3068 cm<sup>-1</sup> (w), 2955 (w), 2559 (w), 2465 (w), 1870 (m), 1648 (m), 1616 (w), 1531 (w), 1480 (m), 1459 (m), 1406 (m), 1319 (m), 1290 (s), 1248 (w), 1184 (m), 1133 (s), 1043 (s), 986 (s), 914 (m), 742 (s), 632 (m), 566 (m).

**UV-Vis** (MeCN):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 284.0 nm (3.92), 202.0 (4.60).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 243 (100), 174 (80), 158 (41).

**MSEIHR**: ber. für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O: 243.06140; gef. 243.06191 (2.1 ppm).

## 2,2,2-Trifluor-1-(1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)ethanon-*O*-tosyl oxim (**48**)



Oxim **47** (390 mg, 1.6 mmol, 1.0 Äq.) wurde in TBME (10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden TsCl (335 mg, 1.8 mmol, 1.1 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.33 mL, 2.4 mmol, 1.5 Äq) zugegeben und die Lösung für 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit H<sub>2</sub>O (20 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit TBME (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an

Kieselgel [PE/EA = 4/1→2/1] gereinigt und das tosylierte Oxim **48** (478 mg, 1.20 mmol, 75%) als farbloser Feststoff erhalten.

**DC** (PE/EA):  $R_f = 2/1$ : 0.7.

**Schmp.**: 139-142 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 7.98$ -7.94 (m, 2H, 12-*H*), 7.83-7.81 (m, 1H, 6-*H*), 7.78-7.76 (m, 1H, 9-*H*), 7.60-7.58 (m, 2H, 13-*H*), 7.52-7.48 (m, 1H, 8-*H*), 7.42-7.38 (m, 1H, 7-*H*), 3.76 (s, 3H, 10-*H*), 2.48 (s, 3H, 15-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 147.5$  (1C, C-14), 146.5 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 35.6$  Hz, 1C, C-2), 142.0 (1C, C-5), 136.7 (1C, C-3); 135.3 (1C, C-4), 130.7 (2C, C-13), 129.3 (1C, C-11), 129.0 (2C, C-12), 125.1 (1C, C-8), 123.6 (1C, C-7), 120.4 (1C, C-6), 118.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 277.1$  Hz, 1C, C-1), 111.6 (1C, C-9), 31.6 (1C, C-10), 21.3 (1C, C-15).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = -64.6$ .

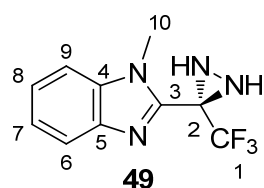
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3172$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 3057 (w), 2954 (w), 2922 (w), 1641 (w), 1596 (w), 1575 (w), 1471 (m), 1400 (s), 1324 (m), 1241 (m), 1197 (s), 1177 (s), 1159 (s), 1141 (s), 1096 (m), 1025 (s), 1007 (m), 913 (s), 844 (m), 812 (m), 715 (m), 743 (s), 724 (s), 685 (m), 660 (s), 623 (s), 544 (s).

**UV-Vis** (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 300 nm (3.85), 276 (3.76), 228 (4.21), 203 (4.60),

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 397.0 (41), 227.0 (47), 214.0 (47), 174.0 (72), 158.0 (87), 155.0 (75), 145.0 (55), 81.0 (100).

**MSEIHR**: ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ : 397.07025; gef. 397.07056 (0.8 ppm).

### 1-Methyl-2-(3-(trifluormethyl)diaziridin-3-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazol (**49**)



Das tosylierte Oxim **48** (467 mg, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (10 mL) gelöst und zu auskondensiertem, flüssigem  $\text{NH}_3$  (10-20 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  gegeben. Die Lösung rührte für 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$ . Anschließend wurde die Lösung, aus der langsam  $\text{NH}_4\text{OTs}$  ausfiel, innerhalb von 30 min auf RT erwärmt. Die Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit DCM (10 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Diaziridin **49** (262 mg, 1.1 mmol, 92%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**DC** (PE/EA):  $R_f = 2/1$ : 0.5.

**Schmp.:** 148 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 7.71$ -7.69 (m, 1H, 6-*H*), 7.65-7.63 (m, 1H, 9-*H*), 7.39-7.35 (m, 1H, 8-*H*), 7.31-7.27 (m, 1H, 7-*H*), 4.62-4.60 (m, 1H, N-*H*), 4.52-4.50 (m, 1H, N-*H*), 3.89 (s, 3H, 10-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 144.8$  (1C, C-5), 141.5 (1C, C-3), 135.5 (1C, C-4), 123.8 (1C, C-8), 123.4 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 278.3$  Hz), 122.7 (1C, C-7), 119.7 (1C, C-6), 110.9 (1C, C-9), 52.5 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 37.1$  Hz, 1C, C-2), 30.7 (1C, C-10).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = -73.2$ .

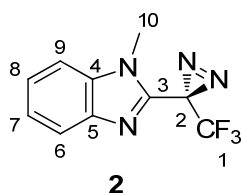
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3241$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 3077 (m), 2942 (w), 1527 (w), 1476 (m), 1447 (m), 1409 (m), 1336 (m), 1288 (w), 1231 (m), 1151 (s), 1007 (m), 959 (m), 919 (m), 898 (m), 847 (w), 809 (w), 764 (m), 742 (s), 724 (s), 681 (m), 637 (w), 593 (w), 558 (w), 538 (m).

**UV-Vis** (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 284 nm (3.75), 276 (3.83), 269 (3.79), 257 (3.87), 206 (4.49).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 242.0 (33), 193.0 (33), 158.0 (29), 144.0 (100).

**MSEIHR**: ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_4$ : 242.07738; gef. 242.07792 (2.2 ppm).

### 1-Methyl-2-(3-(trifluormethyl)-3*H*-diazirin-3-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazol (**2**)



Diaziridin **49** (262 mg, 1.1 mmol, 1.0 Äq.) wurde in TBME (5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt.  $\text{NEt}_3$  (0.33 mL, 2.4 mmol, 2.2 Äq.) und  $\text{I}_2$  (329 mg, 1.3 mmol, 1.2 Äq.) wurden zugegeben und die Lösung, unter dem Ausschluss von Licht, für 2 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.2 M, aq., 5 mL) und Zitronensäure (0.2 M, (aq.), 5 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel [PE/EA = 2:1] wurde das Diazirin **2** (214 mg, 891  $\mu\text{mol}$ , 83%) als ein farblos bis orange erscheinender Feststoff erhalten.

**DC** (PE/EA):  $R_f = 2/1$ : 0.8.

**Schmp.:** 88 °C (Zersetzung).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.83-7.80 (m, 1H, 6-*H*), 7.400-7.397 (m, 1H, 9-*H*), 7.390-7.388 (m, 1H, 8-*H*), 7.36-7.32 (m, 1H, 7-*H*), 4.01 (s, 3H, 10-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 142.3 (1C, C-5), 141.0 (1C, C-3), 135.5 (1C, C-4), 124.8 (1C, C-8), 123.4 (1C, C-7), 121.1 (1C, C-6), 121.3 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 274.9 Hz, 1C, C-1), 110.0 (1C, C-9), 30.6 (1C, C-10), 23.5 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 44.3 Hz, 1C, C-2).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -67.6.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3065  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2958 (w), 1635 (w), 1619 (w), 1473 (m), 1403 (m), 1336 (m), 1302 (m), 1247 (m), 1201 (s), 1187 (s), 1154 (s), 1005 (w), 970 (s), 911 (m), 886 (m), 746 (s), 727 (s), 695 (m), 564 (m), 541 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 322 nm (2.85), 274 (3.83), 258 (3.89), 234 (3.76).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 240.0 (5), 212.0 (100), 165.0 (24), 143.0 (40), 102.0 (24).

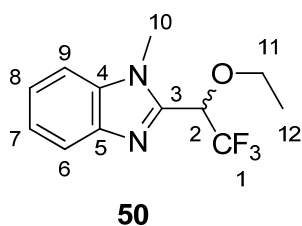
**MSESIHR**: ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_4^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 241.06956; gef. 241.06963 (0.3 ppm).

### 6.5.1 Bestrahlungsexperimente von Diazirin 2 mit EtOH

Vorschrift **a**) Diazirin **2** (66 mg, 275  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) wurde in EtOH (0.275 mL) gelöst und für 2 h ( $\lambda_{\text{max}}$  = 350 nm) bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch säulenchromatographische Reinigung des entstandenen Produktgemisches [PE/EA = 10/1] wurden ein Teil des Edukts **2** (20 mg, 83  $\mu\text{mol}$ , 30%) und Ether **50** (33 mg, 128  $\mu\text{mol}$ , 46%) als farbloser Feststoff erhalten.

Vorschrift **b**) Diazirin **2** (100 mg, 417  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) wurde in DCM (42 mL) gelöst. EtOH (0.024 mL, 417  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) wurde zugegeben und die Lösung anschließend für 2 h ( $\lambda_{\text{max}}$  = 350 nm) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch [PE/EA (10:1)] gereinigt. Der Ether **50** (64 mg, 248  $\mu\text{mol}$  60%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

### 2-(1-Ethoxy-2,2,2-trifluorethyl)-1-methyl-1*H*-benzo[d]imidazol (**50**)



**DC** (PE/EA):  $R_f = 10/1: 0.4$ .

**Schmp.:** 73 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.99\text{--}7.80$  (m, 1H, 6-*H*), 7.43-7.40 (m, 1H, 9-*H*), 7.39-7.35 (m, 1H, 8-*H*), 7.34-7.30 (m, 1H, 7-*H*), 5.24 (q,  $^3J_{\text{FH}} = 7.3$  Hz, 1H, 2-*H*), 3.96 (s, 3H, 10-*H*), 3.72 (dq,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 27.4$  Hz, 1H, 11-*H*), 3.72 (dq,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 46.1$  Hz, 1H, 11-*H*), 1.28 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 3H, 12-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.4$  (1C, C-3), 142.1 (1C, C-5), 136.9 (1C, C-4), 123.8 (1C, C-8), 123.3 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 282.5$  Hz, 1C, C-1), 122.7 (1C, C-7), 120.3 (1C, C-6), 109.7 (1C, C-9), 77.0 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 33.0$  Hz, 1C, C-2), 67.6 (1C, C-11), 30.9 (q,  $^5J_{\text{CF}} = 2.3$  Hz, 1C, C-10), 14.9 (1C, C-12).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -74.5$ .

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3072$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2970 (w), 2935 (m), 2877 (w), 1636 (m), 1614 (m), 1505 (m), 1478 (m), 1387 (m), 1341 (m), 1319 (m), 1284 (m), 1259 (m), 1174 (m), 1126 (s), 1094 (s), 1059 (s), 1011 (m), 903 (m), 877 (m), 855 (m), 803 (m), 776 (m), 744 (s), 729 (s), 671 (m), 589 (m), 569 (m), 547 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 308 nm (3.07), 287 (3.70), 278 (3.75), 270 (3.70), 258 (3.85), 252 (3.84), 235 (3.71), 233 (3.70).

**MS/ESIHR**: ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 259.10527; gef. 259.10536 (0.3 ppm).

### 6.5.2 Bestrahlungsexperimente von Diazirin 2 mit Phenol

Diazirin **2** (113 mg, 471  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) wurde in DCM (47 mL) gelöst. PhOH (**6**, 44 mg, 471  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) wurde zugegeben und die Lösung für 2 h ( $\lambda_{\text{max}} = 350$  nm) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produktgemisch per RP-HPLC [0-10 min = 2/1 auf 1/0 ( $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  [%]); 10-20 min = 1/0] aufgetrennt. Drei Fraktionen konnten isoliert werden. Bei Fraktion eins (**55+53**) und zwei (**54+52**) handelte es sich um Gemische bestehend aus zwei Hauptverbindungen. Fraktion drei enthielt als einzige Verbindung den Ether **51**.

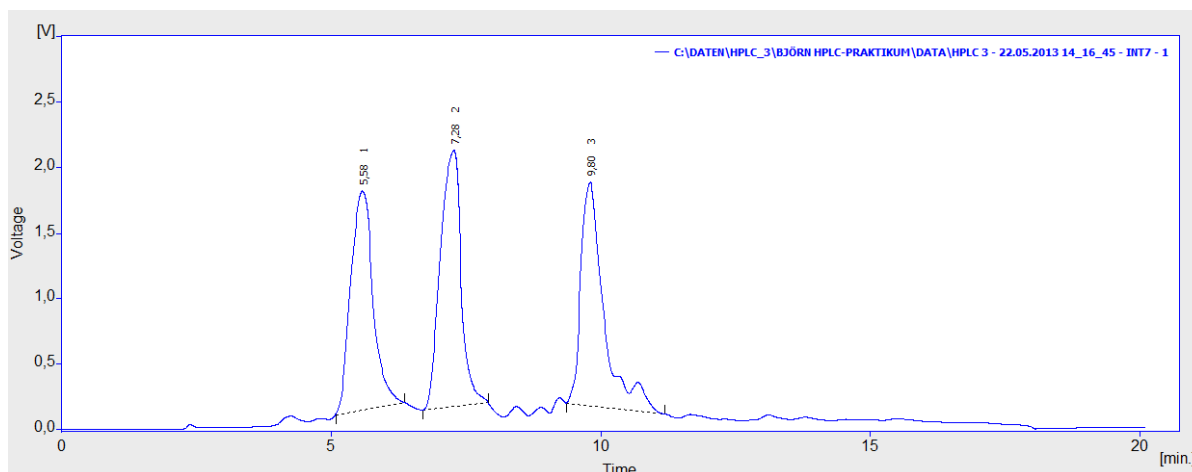
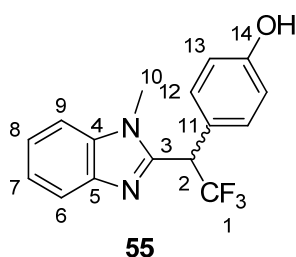


Abbildung 45: HPLC-Elutionsprofil der Trennung der Produkte der Reaktion von Diazirin **2** mit Phenol.

#### 4-(2,2,2-Trifluor-1-(1-methyl-1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)ethyl)phenol (**55**)

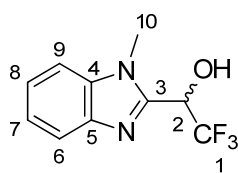


**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 7.76-7.74 (m, 1H, 6-*H*), 7.45-7.44 (m, 1H, 9-*H*), 7.320-7.29 (m mit Verunreinigungen, 2H, 7-*H*, 8-*H*), 7.262-7.256 (m, 2H, 12-*H*), 6.79-6.77 (m, 2H, 13-*H*), 5.42 (q,  $^3J_{\text{FH}}$  = 8.8 Hz, 1H, 2-*H*), 3.63 (s, 3H, 10-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 159.4 (1C, C-14), 150.0 (1C, C-3), 142.8 (1C, 1C, C-5), 136.6 (1C, C-4), 132.1 (2C, C-12), 126.3 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 276.8 Hz, 1C, C-1), 124.6 (1C, C-8), 124.0 (1C, C-7), 123.1 (1C, C-11), 120.0 (1C, C-6), 116.8 (2C, C-13), 111.4 (1C, C-9), 48.3 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 29.3 Hz, 1C, C-2), 30.3 (1C, C-10).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = -66.7 (s, CF<sub>3</sub>).

**MSESIHR**: ber. für C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ONa<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 329.08722; gef. 329.08741 (0.4 ppm).

**2,2,2-Trifluor-1-(1-methyl-1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)ethanol (**53**)****53**

Zusätzlich zur Isolierung aus dem Bestrahlungsgemisch konnte Alkohol **53** als Referenz auf einem anderen Weg hergestellt werden:

Keton **46** (100 mg, 439  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) wurde in *i*PrOH (5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. NaBH<sub>4</sub> (33 mg, 872  $\mu\text{mol}$ , 2.0 Äq.) wurde zugegeben, und anschließend wurde die Lösung, unter kontinuierlichem Rühren, innerhalb von 3 h auf RT erwärmt. HCl (1 M aq.) wurde zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde. Im Folgenden wurde NaHCO<sub>3</sub> (ges. (aq.)) zugegeben bis pH = 7 erreicht war. Die wässrige Phase wurde mit EA (3\*5 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Alkohol **53** (77 mg, 335  $\mu\text{mol}$ , 76%) als farbloser Feststoff erhalten.

**DC** (PE/EA):  $R_f = 2/1$ : 0.4.

**Schmp.**: 192 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 7.69-7.67 (m, 1H, 6-*H*), 7.56-7.54 (m, 1H, 9-*H*), 7.38-7.35 (m, 1H, 8-*H*), 7.32-7.28 (m, 1H, 7-*H*), 5.54 (q, <sup>3</sup> $J_{\text{FH}}$  = 7.3 Hz, 1H, 2-*H*), 4.00 (s, 3H, 10-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 148.8 (1C, C-3), 142.6 (1C, C-5), 137.6 (1C, C-4), 125.6 (q, <sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$  = 282.1 Hz, 1C, C-1), 125.0 (1C, C-8), 124.0 (1C, C-7), 120.2 (1C, C-6), 111.3 (1C, C-9), 69.2 (q, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 33.5 Hz, C-2), 31.4 (1C, C-10).

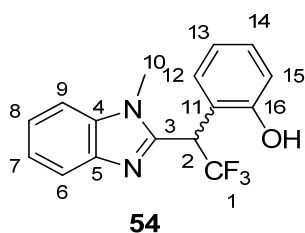
**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = -76.2.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3392 cm<sup>-1</sup> (w,br), 3065 (w), 2925 (w), 1594 (w), 1494 (m), 1479 (m), 1395 (m), 1337 (m), 1322 (m), 1268 (m), 1224 (s), 1191 (s), 1175 (s), 1143 (s), 1083 (s), 1067 (s), 1005 (m), 915 (m), 857 (m), 737 (m), 688 (m), 672 (m), 618 (w), 594 (w), 561 (w).

**UV-Vis** (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 285 nm (3.67), 276 (3.78), 268 (3.77), 258 (3.81), 206 (4.42).

**MSESIHR**: ber. für C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup>: 231.07397; gef. 231.07402 (0.2 ppm).



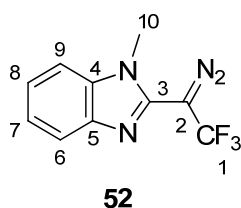
**2-(2,2,2-Trifluor-1-(1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)ethyl)phenol (54)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 7.72-7.70 (m, 1H, 6-*H*), 7.44-7.40 (m, 1H, 9-*H*), 7.32-7.30 (m, 1H, 12-*H*), 7.28-7.25 (m, 2H, 7-*H*, 8-*H*), 7.21-7.17 (m, 1H, 14-*H*), 6.93-6.91 (m, 1H, 15-*H*), 6.81-6.77 (m, 1H, 13-*H*), 5.80 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> = 8.9 Hz, 1H, 2-*H*), 3.68 (s, 3H, 10-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 156.5 (1C, C-16), 150.4 (1C, C-3), 142.9 (1C, C-5), 136.5 (1C, C-4), 131.2 (1C, C-14), 131.1 (1C, C-12), 126.7 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 279.2 Hz, 1C, C-1), 124.4 (1C, C-8), 123.6 (1C, C-7), 120.9 (1C, C-13), 119.9 (1C, C-6), 119.1 (1C, C-11), 116.5 (1C, C-15), 110.9 (1C, C-9), 41.2 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 30.1 Hz, 1C, C-2), 30.2 (1C, C-10).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = -66.4.

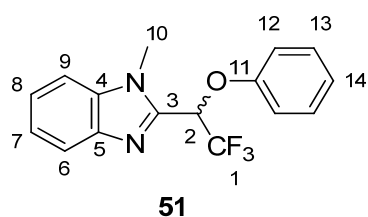
**MSESIHR:** ber. für C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>DF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> [M+H<sup>+</sup>, D aus dem NMR Lösungsmittel]: 308.11155; gef. 308.11152 (0.8 ppm).

**2-(1-Diazo-2,2,2-trifluorethyl)-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol (52)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 8.07-8.05 (m, 1H, 6-*H*), 7.66-7.64 (m, 1H, 9-*H*), 7.61-7.57 (m, 1H, 8-*H*), 7.44-7.40 (m, 1H, 7-*H*), 3.88 (s, 3H, 10-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 160.1 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 32.0 Hz, 1C, C-2), 142.6 (1C, C-5), 141.0 (1C, C-3), 139.9 (1C, C-4), 128.2 (1C, C-8), 123.4 (1C, C-7), 123.2 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 279.2 Hz, 1C, C-1), 113.3 (1C, C-6), 112.8 (1C, C-9), 31.7 (1C, C-10).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = -56.3.

**1-Methyl-2-(2,2,2-trifluor-1-phenoxyethyl)-1H-benzo[d]imidazol (51)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 7.71-7.69 (m, 1H, 6-*H*), 7.55-7.53 (m, 1H, 9-*H*), 7.39-7.25 (m, 4H, 7-*H*, 8-*H*, 13-*H*), 7.04-7.00 (m, 3H, 12-*H*, 14-*H*), 6.36 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> = 6.6 Hz, 1C, 2-*H*), 3.98 (s, 3H, 10-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 157.4 (1C, C-11), 145.9 (1C, C-3), 142.8 (1C, C-5), 137.6 (1C, C-4), 131.0 (2C, C-13), 125.4 (1C, C-8), 124.5 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 281.2 Hz, 1C, C-1), 124.4 (1C, C-7), 124.2 (1C, C-14), 120.4 (1C, C-6), 116.8 (2C, C-12), 111.6 (1C, C-9), 74.3 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 34.1 Hz, 1C, C-2), 31.397-380 (1C, C-10).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = -74.3.

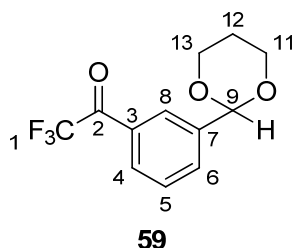
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3385 cm<sup>-1</sup> (w,br), 3063 (w), 2924 (w), 1595 (m), 1495 (m), 1478 (m), 1441 (m), 1395 (m), 1337 (m), 1321 (m), 1270 (m), 1224 (s), 1190 (s), 1173 (s), 1149 (s), 1084 (s), 1066 (s), 1005 (w), 980 (w), 915 (m), 856 (m), 772 (m), 735 (s), 687 (s), 672 (m), 618 (m), 597 (m), 560 (m).

**UV-Vis** (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 285 nm (3.80), 276 (3.92), 268 (3.91), 258 (3.94), 206 (4.55).

**MSESIHR**: ber. für C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup>: 307.19527; gef. 307.10557 (1.0 ppm).

## 6.6 Verbindungen aus Kapitel 5.5

### 1-(3-(1,3-Dioxan-2-yl)phenyl)-2,2,2-trifluorethanon (**59**)



Unter Ar-Atmosphäre wurde das Acetal **57** (2.0 g, 8.7 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst und ein kleiner Teil (0.5-1.0 mL) zu Magnesium (148 mg, 6.09 mmol, 1.4 Äq.) in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler getropft. Die Mischung wurde erhitzt bis die Reaktion einsetzte. Anschließend wurde die gesamte Menge der THF-Lösung langsam über einen Tropftrichter zugetropft. Die Suspension refluxierte anschließend 2 h und wurde im Anschluss mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung aus 2,2,2-Trifluor-1-(piperidin-1-yl)ethanon (1.9 g, 10.5 mmol, 1.2 Äq.) in THF (5 mL) wurde zugetropft und anschließend für 2 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktion durch die Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl (ges. aq., 10 mL) beendet. Die Suspension wurde filtriert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt [PE/EA = 5/1] und das Keton **59** (1.12 g, 4.31 mmol, 49%) als farbloser Feststoff erhalten.

**DC** (PE/DCM):  $R_f$  = 5/1: 0.4.

**Schmp.:** 39-42 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.20 (s, 1H, 8-*H*), 8.05-8.03 (m, 1H, 4-*H*), 7.86-7.84 (m, 1H, 6-*H*), 7.57-7.53 (m, 1H, 5-*H*), 5.57 (s, 1H, 9-*H*), 4.32-4.27 (m, 2H, 11-*H*, 13-*H*), 4.05-3.98 (m, 2H, 11-*H*, 13-*H*), 2.24 (ttd,  $J$  = 5.0 Hz, 12.5 Hz, 13.5 Hz, 1H, 12-*H*), 1.48 (ttd,  $J$  = 1.4 Hz, 2.7 Hz, 13.6 Hz, 1H, 12-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 180.4 (1C,  $^2J_{CF}$  = 35.2 Hz, C-2), 140.1, (1C, C-3), 133.3 (1C, C-6), 130.3 (C-4), 129.9 (C-7), 129.0 (C-9), 128.0 (C-8), 116.6 (q,  $^1J_{CF}$  = 291.4, 1C, C-1), 100.2 (C-9), 67.4 (2C, C-11, C-13), 25.6 (1C, C-12).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -71.8.

**IR** (Diamant-ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2986 cm<sup>-1</sup> (m), 2940 (w), 2869 (m), 1714 (m), 1608 (w), 1584 (m), 1468 (m), 1434 (m), 1384 (m), 1339 (m), 1285 (m), 1241 (m), 1226 (m), 1194

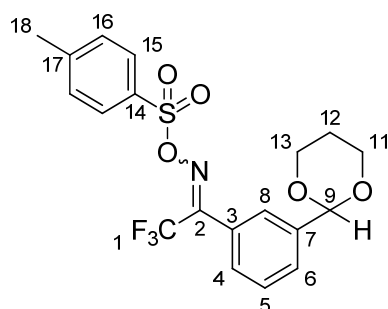
(m), 1141 (m), 1099 (s), 1016 (s), 971 (s), 954 (m), 910 (m), 874 (m), 856 (m), 814 (m), 761 (m), 744 (m), 696 (s), 677 (m), 642 (m), 605 (m).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 257 nm (4.07), 235 (3.87), 231 (3.84).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 260.1 (32), 259.1 (39), 201.0 (65), 133.0 (100), 105.0 (45), 87.1 (50), 77.1 (37).

**HREIMS**: ber. für C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: 259.05766; gef. 259.05742 (0.9 ppm).

### 1-(3-(1,3-Dioxan-2-yl)phenyl)-2,2,2-trifluorethanon-*O*-tosyloxim (**60**)



**60**

Das Keton **59** (969 mg, 3.7 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Pyridin (10 mL) gelöst. Dazu wurde H<sub>2</sub>N-OH·HCl (388 mg, 5.59 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die Lösung 3 h refluxiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit TBME aufgenommen (20 mL). Die organische Phase wurde mit Zitronensäure (10 mL, 0.2 M, aq.) und H<sub>2</sub>O (10 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Oxim wurde als Rohprodukt (913 mg, 3.3 mmol, 89%, ca. 90% Reinheit per NMR) erhalten. Das rohe Oxim (825 mg, 3.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde in TBME (10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zur Lösung wurden nacheinander NEt<sub>3</sub> (0.62 mL, 4.5 mmol, 1.5 Äq.) und TsCl (629 mg, 3.3 mmol, 1.1 Äq.) gegeben. Die Lösung rührte 24 h und erwärmte sich auf RT. Anschließend wurde mit H<sub>2</sub>O (20 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit TBME extrahiert (3\*10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA = 5/1] lieferte das tosylierte Oxim **60** (1.17 g, 2.6 mmol, 88%) als farblosen Feststoff. Das Produkt wurde als *E/Z*-Diastereomerenmisch erhalten.

**DC** (PE/DCM):  $R_f$  = 5/1: 0.3 + 0.4.

**Schmp.**: 67-69 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.90-7.86 (m, 2H, 15-*H*), 7.66-7.64 (m, 1H, 4-*H*), 7.49-7.45 (m, 2H, 8-*H*, 5-*H*), 7.42-7.35 (m, 3H, 6-*H*, 16-*H*) 5.52 + 5.50 (2s, 1H, 9-*H*), 4.29-4.25 (m, 2H, 11-*H*, 13-*H*), 4.03-3.96 (m, 2H, 11-*H*, 13-*H*), 2.48 + 2.45 (2s, 3H, 18-*H*), 2.27-2.15 (m, 1H, 12-*H*), 1.49-1.44 (m, 1H, 12-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 154.0 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 33.5 Hz, 1C, C-2), 146.0 (1C, C-14), 139.6 (1C, C-3), 131.2 (1C, C-17), 129.8 (2C, C-16), 129.4 (1C, C-4), 129.3 + 129.3 (2C, C-15), 128.9 (1C, C-6), 128.7 (1C, C-8), 125.9 (1C, C-5), 124.5 (1C, C-7), 119.6 (1C, q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 277.5, 1C, C-1), 100.4 + 100.3 (1C, C-9), 67.4 + 67.4 (2C, C-11, C-12), 25.6 (1C, C-12), 21.8 (1C, C-18).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -67.1 (**H**), -62.0 (**N**).

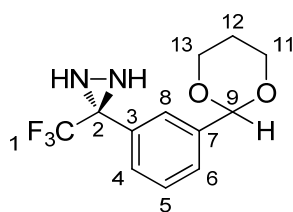
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2976 cm<sup>-1</sup> (w), 2936 (w), 2860 (w), 1596 (w), 1386 (s), 1339 (m), 1277 (m), 1237 (m), 1192 (s), 1177 (m), 1142 (m), 1105 (s), 1093 (s), 1019 (m), 992 (m), 966 (m), 885 (s), 845 (m), 803 (s), 783 (s), 751 (m), 707 (m), 682 (s), 663 (m), 561 (s), 545 (s).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 231 nm (4.25).

**MS** (EI): *m/z* (%) = 429.1 (6), 213.1 (89), 155.1 (94), 91.0 (91).

**HREIMS**: ber. für C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>S [M+H]<sup>+</sup>: 428.07740; gef. 428.07763 (0.5 ppm).

### 3-(3-(1,3-Dioxan-2-yl)phenyl)-3-(trifluormethyl)diaziridin (**61**)



**61**

Das tosylierte Oxim **60** (1.06 g, 2.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (2 mL) gelöst und unter Rühren zu bei -78 °C auskondensiertem flüssigen NH<sub>3</sub> (10-20 mL) getropft. Die Lösung erwärmte sich innerhalb von 6 h auf RT. In DCM gelöstes NH<sub>3</sub> wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und der Filterkuchen mit DCM (3\*5 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde zunächst unter vermindertem Druck eingeeengt und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Diaziridin **61** (600 mg, 2.2 mmol, 89%) wurde als farbloses Öl erhalten.

**DC** (PE/EA): *R<sub>f</sub>* = 5/1: 0.2.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.75 (s, 1H, 8-*H*), 7.62-7.60 (m, 1H, 4-*H*), 7.59-7.56 (m, 1H, 6-*H*), 7.45-7.41 (m, 1H, 5-*H*), 5.52 (s, 1H, 9-*H*), 4.30-4.26 (m, 2H, 11-*H*, 13-*H*), 4.03-3.96 (m, 2H, 11-*H*, 13-*H*), 2.80-2.78 (m, 1H, *N-H*), 2.29-2.17 (m, 2H, *N-H*, *H*-12), 1.49-1.44 (m, 1H, 12-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 139.5 (1C, C-3), 131.7 (1C, C-7), 128.7 (1C, C-6), 128.6 (1C, C-4), 128.0 (1C, C-5), 125.8 (1C, C-8), 123.5 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 278.4 Hz, 1C, C-1), 100.8 (1C, C-9), 67.4 (2C, C-11, C-13), 58.0 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 36.0 Hz, 1C, C-2), 25.7 (1C, C-12).

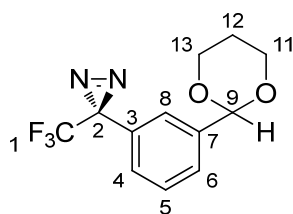
**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -75.76.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3239  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2970 (w), 2858 (w), 1378 (m), 1278 (w), 1217 (m), 1141 (s), 1101 (s), 999 (m), 950 (m), 897 (m), 864 (w), 842 (m), 800 (m), 722 (m), 702 (w), 665 (m), 642 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 221 nm (2.67), 227 (2.91), 257 (2.70).

**HRESIMS**: ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 275.10019; gef. 275.10025 (0.2 ppm).

### 3-(3-(1,3-Dioxan-2-yl)phenyl)-3-(trifluormethyl)-3*H*-diazirin (**62**)



**62**

Diaziridin **61** (580 mg, 2.1 mmol, 1.0 Äq.) wurde in TBME (20 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zur Lösung wurden  $\text{NEt}_3$  (0.6 mL, 4.6 mmol, 2.2 Äq.) und  $\text{I}_2$  (639 mg, 2.5 mmol, 1.2 Äq.) gegeben. Die Lösung rührte 15 min bei 0 °C und anschließend 2 h bei RT. Anschließend wurde die Lösung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.2 M aq., 20 mL) und Zitronensäure (0.2 M aq., 20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch [PE/EA = 5/1] gereinigt und das Diazirin **62** (534 mg, 2.0 mmol, 93%) als schwach gelbes Öl erhalten. Hinweis: Sollte das Diaziridin nach der Zugabe oben beschriebener Mengen an  $\text{NEt}_3$  und  $\text{I}_2$  nicht vollständig oxidiert werden, welches per DC überprüft werden kann, wird empfohlen, nach je 15 min  $\text{NEt}_3$  (0.2 Äq.) und  $\text{I}_2$  (0.1 Äq.) zuzugeben. Ein Ende der Reaktion ist an einer nicht mehr stattfindenden Entfärbung der Lösung zu erkennen.

**DC** (PE/EA):  $R_f = 2/1: 0.8$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.55\text{--}7.53$  (m, 1H, 4-*H*), 7.42–7.38 (m, 1H, 5-*H*), 7.28 (s, 1H, 8-*H*), 7.25–7.23 (m, 1H, 6-*H*), 5.48 (s, 1H, 9-*H*), 4.29–4.25 (m, 2H, 11-*H*, 13-*H*), 4.02–3.95 (m, 2H, 11-*H*, 13-*H*), 2.28–2.16 (m, 1H, 12-*H*), 1.49–1.44 (m, 1H, 12-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 139.6$  (1C, C-3), 129.1 (1C, C-7), 128.8 (1C, C-5), 127.5 (1C, C-6), 127.0 (1C, C-4), 124.2 (1C, C-8), 122.1 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 274.7$  Hz, 1C, C-1), 100.6 (1C, C-9), 67.4 (2C, C-11, C-13), 28.5 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 40.4$  Hz, 1C, C-2), 25.7 (1C, C-12).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -65.6$ .

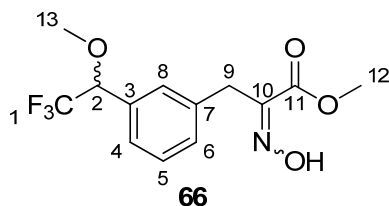
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2983$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 2937 (w), 2869 (m), 1610 (m), 1494 (w), 1467 (w), 1435 (m), 1382 (m), 1350 (m), 1284 (m), 1242 (m), 1199 (m), 1169 (m), 1143 (s), 1101 (s), 1012 (s), 970 (m), 954 (m), 903 (m), 866 (m), 849 (m), 788 (s), 745 (m), 697 (s), 676 (m), 646 (m), 577 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 228 nm (3.67), 353 (2.45).

**HRESIMS**: ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 273.08454; gef. 273.08449 (0.18 ppm).

### 6.6.1 Bestrahlungsexperimente mit Diazirin 5

Diazirin **5** (55 mg, 180  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) wurde in trockenem DCM (16 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurden MeOH (5.8 mg, 180  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) und AcOH (10.8, 180  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.), beide gelöst in DCM (1 mL), gegeben. Die Lösung wurde 2 h bei  $\lambda_{\text{max}} = 350$  nm bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und die entstandenen Produkte per RP-HPLC [0–10 min = 60/40 (MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  [%]); 10–15 min = 77/23; 15–20 min = 77/23 auf 100/0; 20–25 min = 100/0] voneinander getrennt. In einem zweiten Experiment wurde Diazirin **5** (100 mg, 332  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) in trockenem DCM (33.2 mL) und für 2 h bei  $\lambda_{\text{max}} = 350$  nm bestrahlt. Die Aufarbeitung und Reinigung geschahen wie im ersten Experiment.

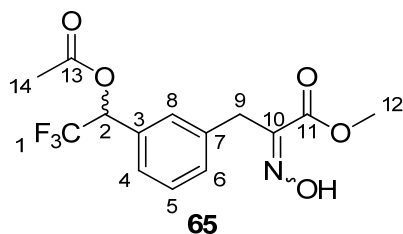
**Methyl-2-(hydroxyimino)-3-(3-(2,2,2-trifluor-1-methoxyethyl)phenyl)-propanoat (66)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.95 (s, 1H, O-H), 7.38-7.36 (m, 2H, 6-H, 8-H), 7.35-7.32 (m, 1H, 5-H), 7.30-7.28 (m, 1H, 4-H), 4.48 (q,  $^3J_{\text{FH}}$  = 6.6 Hz, 1H, 2-H), 4.02 (s, 2H, 9-H), 3.84 (s, 3H, 12-H), 3.41 (s, 3H, 13-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 163.8 (1C, C-11), 151.3 (1C, C-10), 136.1 (1C, C-7), 132.7 (1C, C-3), 130.3 (1C, C-6), 129.1 (1C, C-8), 128.8 (1C, C-5), 126.5 (1C, C-4), 123.7 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 282.0 Hz, 1C, C-1); 81.2 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 31.1 Hz, 1C, C-2), 58.2 (1C, C-13), 52.9 (1C, C-12), 30.4 (1C, C-9).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -77.0.

**HRESIMS**: ber. für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>NNaO<sub>4</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 328.07671; gef. 328.07682 (0.3 ppm).

**Methyl-3-(3-(1-acetoxy-2,2,2-trifluorethyl)phenyl)-2-(hydroxyimino)-propanoat (65)**

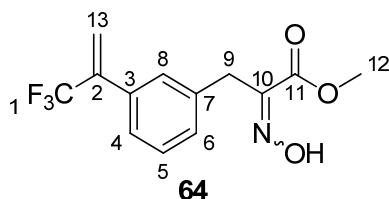
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.83 (s, 1H, O-H), 7.42 (s, 1H, 8-H), 7.38-37 (m, 1H, 5-H), 7.33-7.32 (m, 2H, 4-H, 6-H), 6.11 (q,  $^3J_{\text{FH}}$  = 6.9 Hz, 1H, 2-H), 4.01 (s, 2H, 9-H), 3.84 (s, 3H, 12-H), 2.20 (s, 3H, 13-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 168.8 (1C, C-13), 163.2 (1C, C-11), 151.1 (1C, C-10), 136.1 (1C, C-7), 131.4 (1C, C-3), 130.7 (1C, C-5), 129.0 (1C, C-8), 128.9 (1C, C-6), 126.4 (1C, C-4), 123.0 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 280.8 Hz, 1C, C-1), 71.7 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 33.2 Hz, 1C, C-2), 52.9 (1C, C-12), 30.4 (1C, C-9), 20.7 (1C, C-14).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -76.4.

**HRESIMS**: ber. für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>NNaO<sub>5</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup>: 356.07163; gef. 356.07168 (0.1 ppm).



**Methyl-2-(hydroxyimino)-3-(3-(3,3,3-trifluorprop-1-en-2-yl)phenyl)-propanoat (64)**

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.10 (s, 1H, O-H), 7.62 (s, 1H, 8-H), 7.50-7.49 (m, 1H, 4-H), 7.41-7.38 (m, 1H, 6-H), 7.37-7.34 (m, 1H, 5-H), 4.43 (d,  $J$  = 12.5 Hz, 1H, 13-H), 4.19 (d,  $J$  = 12.5 Hz, 1H, 13-H), 4.03 (s, 2H, 9-H), 3.84 (s, 3H, 12-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 163.6 (1C, C-11), 150.9 (1C, C-10), 136.0 (1C, C-7), 132.1 (1C, C-3), 130.6 (1C, C-6), 129.4 (1C, C-8), 128.7 (1C, C-5), 126.7 (1C, C-4), 123.6 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 283.8 Hz, 1C, C-1), 72.7 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 28.9 Hz, 1C, C-2), 52.9 (1C, C-12), 47.0 (1C, C-13), 30.5 (1C, C-9).

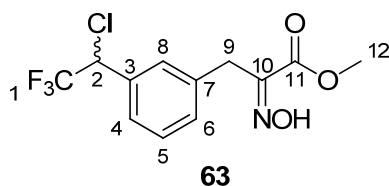
**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -73.9.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3278  $\text{cm}^{-1}$  (w, br), 3042 (w), 2957 (w), 2856 (w), 2957 (w), 2856 (w), 1726 (m), 1605 (w), 1491 (w), 1442 (m), 1305 (m), 1251 (m), 1198 (s), 1168 (s), 1123 (m), 1004 (m), 947 (m), 837 (w), 780 (m), 760 (m), 711 (s), 658 (m), 587 (w).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 233 nm (2.97), 239 (3.27).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 287.1 (17), 271.1 (37), 211.1 (80), 210.1 (100), 185.1 (83), 142.1 (44), 115.0 (73).

**HREIMS**: ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}_3$ : 287.07638; gef. 287.07673 (1.2 ppm).

**Methyl-3-(3-(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)phenyl)-2-(hydroxyimino)-propanoat (63)**

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.28 (s, 1H, O-H), 7.45 (s, 1H, 8-H), 7.40-7.37 (m, 2H, 4-H, 6-H), 7.35-7.34 (m, 1H, 5-H), 5.08 (q,  $^3J_{\text{FH}}$  = 6.8 Hz, 1H, 2-H), 4.01 (s, 2H, 9-H), 3.85 (s, 3H, 12-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 163.6 (1C, C-11), 150.7 (1C, C-10), 136.3 (1C, C-7), 132.3 (1C, C-3), 130.9 (1C, C-6), 129.7 (1C, C-8), 129.0 (1C, C-5), 127.1 (1C, C-4), 123.3 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 279.2 Hz, 1C, C-1), 58.5 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 34.1 Hz, 1C, C-2), 52.9 (1C, C-12), 30.3 (1C, C-9).

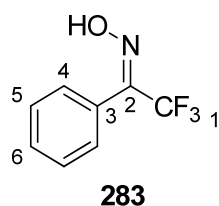
**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -73.6$ .

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 309.0 (23), 247.0 (45), 232.0 (100), 207.0 (49), 164.0 (30), 59.0 (43).

**HRESIMS**: ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{NaO}_6^+$   $[\text{2M}+\text{Na}^+]$ : 641.06513; experimentell: 641.06540 (0.4 ppm).

## 6.7 Verbindungen aus Kapitel 5.6

### (*E*)-2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim (**283**)



Die Synthese von **283** wurde bereits beschrieben.<sup>[5]</sup> In dieser Arbeit wurde beobachtet, dass sich das ursprüngliche *E/Z*-Diastereomergemisch nach 3 Jahren zu einem einzigen Isomer umwandelte. Eine Kristallstrukturanalyse bestätigte die Vermutung, dass es sich um das *E*-Isomer handelte, von welchem im Folgenden die analytischen Daten zu finden sind:

**Schmp.**: 88 °C.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.52$  (s, br), 1H, O-*H*), 7.55-7.52 (m, 2H, 4-*H*), 7.49-7.46 (m, 3H, 5-*H*, 6-*H*).

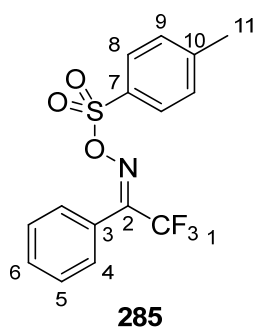
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.1$  (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32.4$  Hz, C-2), 130.8 (1C, C-6), 128.7 (2C, C-5), 128.6 (2C, C-4), 125.9 (1C, C-3), 120.7 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 274.8$  Hz, 1C, C-1).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -67.1$ .

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3265$   $\text{cm}^{-1}$  (m, br), 3072 (w), 2911 (w), 1722 (w), 1460 (m), 1439 (m), 1335 (m), 1280 (w), 1205 (s), 1183 (s), 1130 (s), 1039 (m), 1013 (s), 959 (s), 925 (m), 772 (m), 745 (m), 707 (s), 691 (s), 611 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 240 nm (3.82).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 189.0 (71), 173.0 (17), 104.0 (77), 103.0 (73), 77.0 (100).

**(E)-2,2,2-Trifluor-1-phenylethanon-O-tosyloxim (285)**

Die Synthese von **285** wurde bereits beschrieben.<sup>[5]</sup> In dieser Arbeit konnte ein Diastereomer säulenchromatographisch [PE/EA = 30/1] abgetrennt und durch eine Kristallstrukturanalyse die Konfiguration eindeutig bestimmt werden. Im Folgenden sind die analytischen Daten von *E*-**285** zu finden:

**DC** (PE/EA):  $R_f = 30/1$ : 0.2.

**Schmp.:** 86-88 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.90$ -7.87 (m, 2H, *H*-8), 7.55-7.45 (m, 3H, 5-*H*, 6-*H*), 7.39-7.37 (m, 4H, 4-*H*, 9-*H*), 2.48 (s, 3H, 11-*H*).

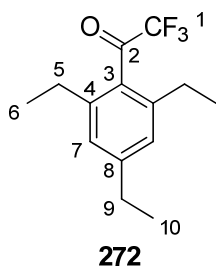
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 154.1$  (q,  $^2J_{CF} = 33.4$  Hz, 1C, C-2), 146.2 (1C, C-11), 131.7 (1C, C-6), 131.3 (1C, C-7), 129.9 (2C, C-9), 129.3 (2C, C-8), 128.8 (2C, C-5), 128.4 (2C, C-4), 124.7 (1C, C-3), 119.6 (q,  $^1J_{CF} = 277.6$  Hz, 1C, C-1).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -67.2$ .

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3061$  cm<sup>-1</sup> (w), 2924 (w), 2853 (w), 1596 (m), 1492 (w), 1450 (w), 1386 (s), 1344 (m), 1305 (w), 1215 (m), 1193 (s), 1141 (s), 1090 (m), 1036 (w), 1004 (m), 891 (s), 805 (s), 767 (s), 752 (s), 703 (s), 676 (s), 649 (s), 545 (s).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 242 nm (4.01).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 343.1 (2), 249.1 (2), 173.0 (16), 155.0 (100), 104.0 (75), 91.0 (86), 77.0 (39).

**2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-triethylphenyl)ethanon (272)**

Unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurde bei –78 °C 2-Brom-1,3,5-triethylbenzol (**271**, 0.78 mL, 4.2 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (11 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde *t*BuLi (4.6 mL, 8.7 mmol, 2.1 Äq.) getropft und 30 min gerührt. Anschließend wurde 1-Trifluoracetylpiiperidin (1.80 g, 10.0 mmol, 2.4 Äq.) zugetropft und nochmals 30 min bei –78 °C gerührt. Durch die Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl (ges. aq., 5 mL) wurde die Reaktion bei –78 °C beendet und daraufhin auf RT erwärmt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel [Pentan] gereinigt. Keton **272** (389 mg, 1.5 mmol, 36%) wurde als farbloses Öl erhalten.

**DC** (Hex/EA): *R*<sub>f</sub> = 2/1: 0.7.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.98 (s, 2H, 7-*H*), 2.65 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2H, 9-*H*), 2.49 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 4H, 5-*H*), 1.25 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 3H, 10-*H*), 1.19 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 6H, 6-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 191.9 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 36.5 Hz, 1C, C-2), 147.3 (1C, C-8), 141.3 (2C, C-4), 130.6 (1C, C-3), 125.8 (2C, C-7), 115.6 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 293.0 Hz, 1C, C-1), 28.8 (1C, C-9), 26.5 (2C, C-5), 15.5 (2C, C-6), 15.2 (1C, C-10).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –76.85.

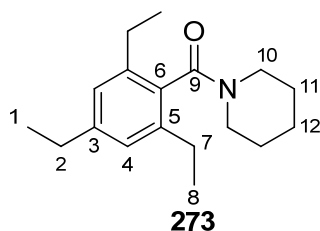
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2972 cm<sup>–1</sup> (m), 2939 (w), 2880 (w), 1739 (m), 1607 (m), 1571 (w), 1460 (m), 1379 (w), 1305 (w), 1253 (w), 1194 (s), 1150 (s), 1077 (w), 935 (s), 874 (m), 737 (m), 654 (w), 619 (w).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 274 nm (3.22), 234 (3.06), 231 (3.06).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 258.1 (22), 189.1 (100), 161.1 (8), 133.1 (14), 115.1 (14), 105.1 (26), 91.1 (16).

**GCMHR**: ber. für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>F<sub>3</sub>O: 258.12315; gef. 258.12341, (1.0 ppm).

### Piperidin-1-yl(2,4,6-triethylphenyl)methanon (**273**)



Unter N<sub>2</sub> Atmosphäre wurde 1-Brom-2,4,6-triethylbenzol (**271**, 1.50 g, 6.22 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst. Bei –78 °C wurde *n*BuLi (1.6 m, 4.3 mL, 6.84 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft und die Lösung 30 min gerührt. Bei –78 °C wurde 2,2,2-Trifluor-1-(piperidin-1-yl)ethanon (**58**, 0.97 mL, 6.53 mmol, 1.05 Äq.) zugetropft und weitere 30 min bei –78 °C gerührt. Die Kühlung wurde entfernt und die Lösung erwärmte sich anschließend auf RT. Bei RT wurde die Lösung nochmals 30 min gerührt. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt und die Reaktion wurde durch die Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl (2 mL, ges., aq.) beendet. Das THF wurde unter reduziertem Druck entfernt und die verbliebene Emulsion in EA (10 mL) suspendiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit EA extrahiert (3\*15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel [PE/EA = 10/1→5/1→EA] lieferte Amid **273** (624 mg, 2.28 mmol, 37%) und Keton **272** (226 mg, 880 µmol, 14%), jeweils als blassgelbe Öle.

**DC** (PE/EA): *R*<sub>f</sub> = 4/1: 0.2.

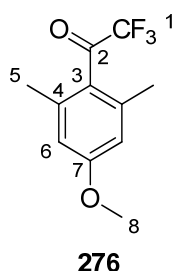
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.92 (s, 2H, 4-*H*), 3.78-3.76 (m, 2H, 10-*H*), 3.14-3.11 (m, 2H, 10-*H*), 2.64-2.48 (m, 6H, 7-*H*, 2-*H*), 1.68-1.64 (m, 4H, 12-*H*, 11-*H*), 1.46-1.45 (m, 2H, 11-*H*), 1.22 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 9H, 8-*H*, 1-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 169.7 (1C, C-9), 144.3 (1C, C-6), 139.5 (2C, C-5), 133.0 (1C, C-3), 125.1 (2C, C-4), 47.4 (1C, C-10), 41.9 (1C, C-10), 28.8 (1C, C-2), 26.4 (1C, C-11), 25.9 (2C, C-7), 25.7 (1C, C-11), 24.6 (1C, C-12), 15.5 (1C, C-1), 15.1 (2C, C-8).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3233 cm<sup>-1</sup> (w), 2964 (m), 2934 (m), 2857 (m), 1628 (s), 1427 (s), 1371 (m), 1278 (s), 1238 (m), 1182 (m), 1098 (m), 1028 (m), 999 (m), 955 (m), 899 (w), 873 (m), 853 (m), 781 (m), 749 (m), 702 (m), 591 (w), 535 (m).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 231 (2.74), 240 (3.24).

**GCMS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 273.2 (20), 244.2 (12), 189.1 (100), 105.1 (16).

**2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)ethanon (276)**

Unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurde 4-Brom-3,5-dimethylanisol (**274**, 1.0 g, 4.6 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Zur Lösung wurde langsam *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 3.5 mL, 5.6 mmol, 1.2 Äq.) getropft und für 30 min gerührt. Anschließend wurde Trifluoressigsäureethylester (796 mg, 5.6 mmol, 1.2 Äq.) zugetropft und für weitere 4 h gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl (10 mL, ges. aq.) beendet, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit TBME (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel [PE/EA = 40/1→20/1→4/1] gereinigt und Keton **276** als farbloses Öl (845 mg, 2.6 mmol, 79%) erhalten.

**DC** (PE/EA): *R<sub>f</sub>* = 4/1: 0.8.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.61 (s, 2H, 6-*H*), 3.81 (s, 3H, 8-*H*), 2.24 (s, 6H, 5-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 191.0 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 36.1 Hz, 1C, C-2), 161.0 (1C, C-7), 137.4 (2C, C-4), 115.7 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 291.8 Hz, 1C, C-1), 112.8 (2C, C-6), 55.2 (1C, C-8), 19.7 (2C, C-5).

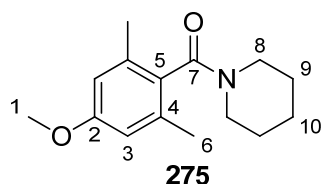
**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –76.95.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2967 cm<sup>–1</sup> (w), 2944 (w), 2843 (w), 1735 (m), 1603 (m), 1467 (m), 1324 (m), 1189 (s), 1138 (s), 1065 (w), 1034 (w), 1001 (w), 949 (m), 906 (s), 859 (m), 841 (m), 776 (w), 741 (m), 637 (m), 607 (m), 575 (m), 534 (w).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 295 (3.37), 239 (3.42).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 232.1 (18), 163.1 (100), 135.1 (25), 103.1 (8), 91.1 (18).

**GCM SHR**: ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: 232.07111; gef. 232.07131, (0.9 ppm).

**(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)(piperidin-1-yl)methanon (275)**

Unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurde 4-Brom-3,5-dimethylanisol (**274**, 2.0 g, 9.2 mmol, 1.0 Äq.) in THF (40 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Anschließend wurde *n*BuLi (1.6 M, 6.39 mL, 10.2 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft und 2 h gerührt. Bei –78 °C wurde 2,2,2-Trifluor-1-(piperidin-1-yl)ethanon (**58**, 1.83 g, 10.1 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft und weitere 1.5 h bei –78 °C gerührt. Die Reaktion wurde anschließend durch die Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl (30 mL, ges. aq.) beendet. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen (3\*15 mL). Die vereinigten wässrigen Phasen wurden anschließend mit TBME (3\*15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel [PE/EA = 20/1→10/1→4/1] getrennt und das Amid **275** als blassgelbes Öl (571 mg, 2.3 mmol, 27%) erhalten.

**DC** (PE/EA): *R<sub>f</sub>* = 2/1: 0.4.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.56 (s, 2H, 3-*H*), 3.80-3.76 (m, 5H, 8-*H*, 1-*H*), 3.16-3.13 (m, 2H, 8-*H*), 2.23 (s, 6H, 6-*H*), 1.67-1.64 (m, 4H, 10-*H*, 9-*H*), 1.49-1.43 (m, 2H, 9-*H*).

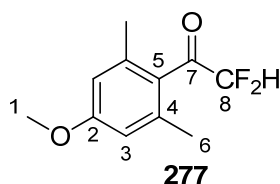
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.5 (1C, C-7), 159.2 (1C, C-2), 135.3 (2C, C-4), 129.4 (1C, C-5), 112.9 (2C, C-3), 55.1 (1C, C-1), 47.1 (1C, C-8), 42.1 (1C, C-8), 26.7 (1C, C-9), 25.8 (1C, C-9), 24.6 (1C, C-10), 19.4 (2C, C-6).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2991 cm<sup>-1</sup> (w), 2935 (w,br), 2854 (w), 1626 (s), 1605 (s), 1439 (m), 1316 (m), 1217 (m); 1146 (s), 852 (m).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 232 nm (3.19), 240 (3.64), 276 (3.08), 283 (3.01).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 247.2 (22), 232.2 (15), 163.1 (100), 135.1 (14), 103.1 (6), 91.1 (11).

**GCMHR**: ber. für C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>: 247.15723; gef. 247.15592 (5.3 ppm).

**2,2-Difluor-1-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)ethanon (277)**

Bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden ca. 40 mL  $\text{NH}_3$  auskondensiert. Unter Rühren wurde eine Lösung aus 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)ethanon (**276**, 265 mg, 1.1 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (4 mL) zugetropft. Die Lösung refluxierte anschließend bei  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 1 h. Anschließend wurde die Lösung wieder auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von  $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  (148 mg, 1.31 mmol, 1.15 Äq.) in MeOH (1.2 mL) zugetropft. Die Lösung refluxierte erneut bei  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 20 min und wurde danach auf RT erwärmt und rührte nochmals 16 h. Das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und anschließend in DCM aufgenommen. Die organische Phase wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) gewaschen und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt über Kieselgel [PE/EA = 10/1] gereinigt. Das Produkt **277** wurde als blassgelbes Öl (35 mg, 163  $\mu\text{mol}$ , 14%) erhalten.

**DC** (PE/EA):  $R_f = 4/1$ : 0.4.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.60$  (s, 2H, 3-*H*), 6.01 (t,  $^2J_{\text{FH}} = 54.1$  Hz, 1H, 8-*H*), 3.80 (s, 3H, 1-*H*), 2.24 (s, 6H, 6-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 198.3$  (t,  $^2J_{\text{CF}} = 25.6$  Hz, 1C, C-7), 161.0 (1C, C-2), 137.3 (2C, C-4), 128.5 (1C, C-5), 113.5 (2C, C-3), 109.5 (t,  $^1J_{\text{CF}} = 252.9$  Hz, 1C, C-8), 55.3 (1C, C-1), 20.1 (2C, C-6).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -126.3$  (d, 54.2 Hz).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2967\text{ cm}^{-1}$  (w), 2943 (w), 2843 (w), 1720 (m), 1601 (s), 1317 (s), 1124 (s), 1063 (s), 842 (m).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 232 nm (3.53), 240 (3.53), 288 (3.29).

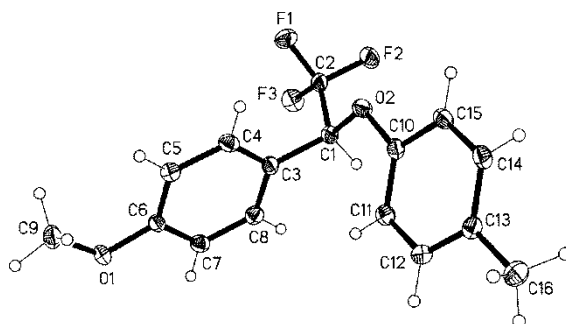
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 214.1 (9), 163.1 (100), 135.1 (26), 103.1 (9), 91.1 (16).

**GCM SHR**: ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_2$ : 214.08054; gef. 214.07986 (3.2 ppm).



## 7 Kristallographischer Anhang

### 7.1 Kristallstrukturdaten von 225



Strukturname: rhyme / Empirische Formel:  $C_{16}H_{15}F_3O_2$  / Molmasse: 296.28 / Temperatur: 100(2) K / Wellenlänge: 0.71073 Å / Kristallsystem: Monoklin / Raumgruppe:  $P2_1/c$  / Zellabmessung:  $a = 9.6705(3)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $b = 10.8886(3)$  Å,  $\beta = 101.718(4)^\circ$ ,  $c = 13.4752(4)$  Å,  $\gamma = 90^\circ$  / Volumen: 1389.34(7) Å<sup>3</sup> / Z: 4 / Berechnete Dichte: 1.416 Mg/m<sup>3</sup> / Absorptionskoeffizient: 0.119 mm<sup>-1</sup> /  $F(000)$ : 616 / Kristallabmessungen: 0.40 x 0.35 x 0.20 mm<sup>3</sup> / Thetabereich: 2.43 bis 30.03° / Gemessene Indices:  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-18 \leq l \leq 18$  / Gemessene Reflexe: 37606 / Unabhängige Reflexe: 4009 /  $[R(\text{int}) = 0.0250]$  / Vollständigkeit des Datensatzes bis Thetabereich = 30.03°: 98.5 % / Absorptionskorrektur: Keine / Verfeinerungsmethode: Volle-Matrix-kleinste-Quadrate auf  $F^2$  / Daten-Einschränkungen-Parameter: 4009 / 0 / 192 / Güte der Passung auf  $F^2$ : 1.157 / Finale R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R1 = 0.0397$ ,  $wR2 = 0.1182$  / R Indices (alle Daten):  $R1 = 0.0509$ ,  $wR2 = 0.1211$  / Größter Unterschied von Peak und Loch: 0.549 und -0.276 e.Å<sup>-3</sup>

Tabelle 2: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensor  $U_{ij}$  definiert.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	7812.4(13)	1062.0(10)	5600.7(9)	16.9(2)
C(2)	7394.8(13)	984.8(11)	6631.9(9)	19.8(2)
C(3)	7286.2(12)	2247.0(10)	5067.3(8)	16.3(2)
C(4)	5898.5(13)	2384.2(11)	4548.7(9)	18.2(2)
C(5)	5422.4(12)	3495.8(11)	4088.8(8)	17.3(2)
C(6)	6359.9(12)	4479.1(10)	4151.6(8)	14.9(2)
C(7)	7761.3(12)	4339.0(11)	4661.3(9)	17.9(2)
C(8)	8215.1(12)	3233.0(11)	5115.1(9)	18.2(2)
C(9)	4610.2(13)	5795.1(12)	3187.5(9)	22.0(3)

C(10)	7718.3(12)	-403.5(10)	4251.1(8)	17.2(2)
C(11)	8459.9(13)	332.3(11)	3694.3(9)	18.9(2)
C(12)	8823.5(12)	-146.1(11)	2819.3(9)	19.2(2)
C(13)	8486.2(12)	-1347.8(11)	2498.9(9)	18.0(2)
C(14)	7768.7(13)	-2068.8(11)	3089.2(9)	19.0(2)
C(15)	7379.9(13)	-1606.1(11)	3952.3(9)	19.0(2)
C(16)	8840.9(14)	-1849.5(12)	1537.1(9)	24.4(3)
O(1)	6025.5(9)	5610.6(7)	3745.4(6)	19.2(2)
O(2)	7222.4(9)	-23.6(8)	5097.5(6)	19.9(2)
F(1)	5981.5(8)	966.1(7)	6549.4(6)	25.0(2)
F(2)	7902.2(8)	-31.2(7)	7138.3(6)	27.4(2)
F(3)	7895.2(8)	1947.0(7)	7204.4(5)	26.3(2)

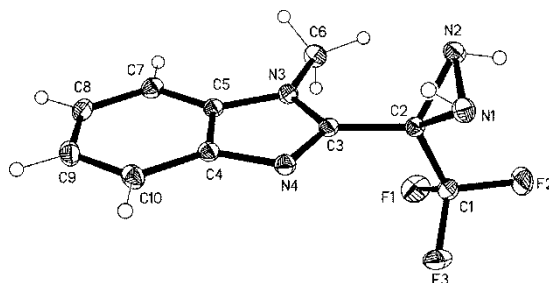
Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

C(1)-O(2)	1.4232(14)	F(3)-C(2)-F(1)	107.60(9)
C(1)-C(3)	1.5138(15)	F(2)-C(2)-F(1)	106.85(9)
C(1)-C(2)	1.5261(16)	F(3)-C(2)-C(1)	110.59(10)
C(2)-F(3)	1.3324(14)	F(2)-C(2)-C(1)	111.84(10)
C(2)-F(2)	1.3394(13)	F(1)-C(2)-C(1)	112.14(10)
C(2)-F(1)	1.3488(14)	C(4)-C(3)-C(8)	119.23(10)
C(3)-C(4)	1.3895(17)	C(4)-C(3)-C(1)	121.84(10)
C(3)-C(8)	1.3929(17)	C(8)-C(3)-C(1)	118.92(10)
C(4)-C(5)	1.3947(16)	C(3)-C(4)-C(5)	120.98(11)
C(5)-C(6)	1.3944(16)	C(6)-C(5)-C(4)	119.18(11)
C(6)-O(1)	1.3602(13)	O(1)-C(6)-C(5)	124.93(10)
C(6)-C(7)	1.3977(16)	O(1)-C(6)-C(7)	115.10(10)
C(7)-C(8)	1.3813(16)	C(5)-C(6)-C(7)	119.97(10)
C(9)-O(1)	1.4356(14)	C(8)-C(7)-C(6)	120.12(11)
C(10)-O(2)	1.3871(13)	C(7)-C(8)-C(3)	120.51(11)
C(10)-C(15)	1.3895(16)	O(2)-C(10)-C(15)	114.76(10)
C(10)-C(11)	1.3920(16)	O(2)-C(10)-C(11)	125.00(10)
C(11)-C(12)	1.3977(16)	C(15)-C(10)-C(11)	120.20(11)
C(12)-C(13)	1.3956(17)	C(10)-C(11)-C(12)	119.06(11)
C(13)-C(14)	1.3980(17)	C(13)-C(12)-C(11)	121.82(11)
C(13)-C(16)	1.5088(16)	C(12)-C(13)-C(14)	117.54(10)
C(14)-C(15)	1.3877(16)	C(12)-C(13)-C(16)	121.71(11)
O(2)-C(1)-C(3)	114.72(9)	C(14)-C(13)-C(16)	120.73(11)
O(2)-C(1)-C(2)	103.49(9)	C(15)-C(14)-C(13)	121.55(11)
C(3)-C(1)-C(2)	110.71(9)	C(14)-C(15)-C(10)	119.81(11)
F(3)-C(2)-F(2)	107.58(10)	C(6)-O(1)-C(9)	117.45(9)
		C(10)-O(2)-C(1)	117.86(9)

Tabelle 4: Torsionswinkel[°].

O(2)-C(1)-C(2)-F(3)	179.23(9)	C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	0.62(17)
C(3)-C(1)-C(2)-F(3)	-57.37(13)	C(1)-C(3)-C(8)-C(7)	-178.21(10)
O(2)-C(1)-C(2)-F(2)	59.34(12)	O(2)-C(10)-C(11)-C(12)	-176.12(10)
C(3)-C(1)-C(2)-F(2)	-177.26(10)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	1.68(17)
O(2)-C(1)-C(2)-F(1)	-60.67(11)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.19(18)
C(3)-C(1)-C(2)-F(1)	62.73(13)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.22(17)
O(2)-C(1)-C(3)-C(4)	36.07(15)	C(11)-C(12)-C(13)-C(16)	178.12(11)
C(2)-C(1)-C(3)-C(4)	-80.59(13)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.17(17)
O(2)-C(1)-C(3)-C(8)	-145.14(10)	C(16)-C(13)-C(14)-C(15)	-177.19(11)
C(2)-C(1)-C(3)-C(8)	98.20(12)	C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	-0.69(18)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.81(17)	O(2)-C(10)-C(15)-C(14)	177.24(10)
C(1)-C(3)-C(4)-C(5)	177.98(10)	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-0.77(17)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.15(17)	C(5)-C(6)-O(1)-C(9)	-1.73(16)
C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	-179.37(10)	C(7)-C(6)-O(1)-C(9)	178.21(10)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.70(17)	C(15)-C(10)-O(2)-C(1)	164.39(10)
O(1)-C(6)-C(7)-C(8)	179.17(10)	C(11)-C(10)-O(2)-C(1)	-17.71(16)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.89(17)	C(3)-C(1)-O(2)-C(10)	76.12(12)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	0.22(17)	C(2)-C(1)-O(2)-C(10)	-163.16(9)

## 7.2 Kristallstrukturdaten von 49



Strukturname: stolt / Empirische Formel:  $C_{10}H_9F_3N_4$  / Molmasse: 242.21 / Temperatur: 100(2) K / Wellenlänge: 0.71073 Å / Kristallsystem: Monoklin / Raumgruppe:  $P2_1/c$  / Zellabmessung:  $a = 7.6192(3)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $b = 12.0741(4)$  Å,  $\beta = 95.294(4)^\circ$ ,  $c = 11.0777(4)$  Å,  $\gamma = 90^\circ$  / Volumen: 1014.75(6) Å<sup>3</sup> / Z: 4 / Berechnete Dichte: 1.585 Mg/m<sup>3</sup> / Absorptionskoeffizient: 0.139 mm<sup>-1</sup> / F(000): 496 / Kristallabmessungen: 0.4 x 0.3 x 0.2 mm<sup>3</sup> / Thetabereich: 2.50 bis 30.81° / Gemessene Indices:  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-15 \leq l \leq 15$  / Gemessene Reflexe: 31696 / Unabhängige Reflexe: 3045 / [R(int) = 0.0316] / Vollständigkeit des Datensatzes bis Thetabereich = 30.00°: 99.2% / Absorptionskorrektur: Semiempirisch aus Äquivalenten / Max. und min. Transmission: 1.00000 und

0.98083 / Verfeinerungsmethode: Volle-Matrix-kleinste-Quadrate auf  $F^2$  / Daten-Einschränkungen-Parameter: 3045 / 0 / 163 / Güte der Passung auf  $F^2$ : 1.038 / Finale R Indices [ $>2\sigma(I)$ ]:  $R1 = 0.0353$ ,  $wR2 = 0.0849$  / R Indices (alle Daten):  $R1 = 0.0436$ ,  $wR2 = 0.0902$  / Größter Unterschied von Peak und Loch: 0.442 und - 0.281 e.Å<sup>-3</sup>

Tabelle 5: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> $\times 10^3$ ).  $U(eq)$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensor  $U_{ij}$  definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4618.1(14)	1643.6(9)	4777.6(9)	16.6(2)
C(2)	3978.9(13)	2768.7(8)	4308.7(9)	12.6(2)
C(3)	2767.8(13)	3335.0(8)	5088.8(9)	12.1(2)
C(4)	1801.2(13)	4339.5(8)	6471.0(9)	12.8(2)
C(5)	335.3(13)	3794.3(8)	5883.7(9)	12.8(2)
C(6)	-52.2(14)	2421.3(9)	4157.7(9)	17.0(2)
C(7)	-1378.2(13)	3948.6(8)	6201.0(10)	15.9(2)
C(8)	-1574.2(14)	4682.1(9)	7140.1(10)	17.3(2)
C(9)	-124.1(15)	5238.2(9)	7738.6(9)	18.1(2)
C(10)	1573.2(14)	5077.8(8)	7421.4(9)	16.3(2)
N(1)	5333.6(12)	3382.0(8)	3772.7(8)	16.2(2)
N(2)	3715.1(12)	2952.4(8)	3016.3(8)	15.8(2)
N(3)	990.9(11)	3150.9(7)	4995.4(8)	12.9(2)
N(4)	3329.6(11)	4034.9(7)	5956.2(8)	13.2(2)
F(1)	3270.9(9)	1002.2(5)	5032.3(7)	24.6(2)
F(2)	5505.9(10)	1105.3(6)	3977.0(6)	27.6(2)
F(3)	5690.7(9)	1747.6(6)	5798.9(6)	23.6(2)

Tabelle 6: Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

C(1)-F(2)	1.3332(12)	C(5)-N(3)	1.3828(13)
C(1)-F(1)	1.3366(13)	C(5)-C(7)	1.3955(14)
C(1)-F(3)	1.3390(12)	C(6)-N(3)	1.4604(13)
C(1)-C(2)	1.5185(14)	C(7)-C(8)	1.3847(15)
C(2)-N(1)	1.4420(13)	C(8)-C(9)	1.4056(16)
C(2)-N(2)	1.4444(13)	C(9)-C(10)	1.3846(15)
C(2)-C(3)	1.4876(13)	N(1)-N(2)	1.5170(13)
C(3)-N(4)	1.3209(12)	F(2)-C(1)-F(1)	107.73(9)
C(3)-N(3)	1.3664(13)	F(2)-C(1)-F(3)	107.47(8)
C(4)-N(4)	1.3926(13)	F(1)-C(1)-F(3)	107.26(9)
C(4)-C(10)	1.4025(14)	F(2)-C(1)-C(2)	112.02(8)
C(4)-C(5)	1.4036(14)	F(1)-C(1)-C(2)	111.24(8)

F(3)-C(1)-C(2)	110.90(8)	N(3)-C(5)-C(4)	105.61(8)
N(1)-C(2)-N(2)	63.41(7)	C(7)-C(5)-C(4)	122.93(9)
N(1)-C(2)-C(3)	120.61(8)	C(8)-C(7)-C(5)	116.29(10)
N(2)-C(2)-C(3)	117.92(8)	C(7)-C(8)-C(9)	121.68(10)
N(1)-C(2)-C(1)	112.40(8)	C(10)-C(9)-C(8)	121.70(10)
N(2)-C(2)-C(1)	119.16(8)	C(9)-C(10)-C(4)	117.56(10)
C(3)-C(2)-C(1)	114.14(8)	C(2)-N(1)-N(2)	58.37(6)
N(4)-C(3)-N(3)	114.30(9)	C(2)-N(2)-N(1)	58.22(6)
N(4)-C(3)-C(2)	122.67(9)	C(3)-N(3)-C(5)	105.97(8)
N(3)-C(3)-C(2)	123.00(9)	C(3)-N(3)-C(6)	128.58(9)
N(4)-C(4)-C(10)	129.90(9)	C(5)-N(3)-C(6)	125.44(8)
N(4)-C(4)-C(5)	110.25(8)	C(3)-N(4)-C(4)	103.87(8)
C(10)-C(4)-C(5)	119.85(9)		
N(3)-C(5)-C(7)	131.46(9)		

Tabelle 7: Torsionswinkel [°].

F(2)-C(1)-C(2)-N(1)	46.23(12)	C(5)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.03(15)
F(1)-C(1)-C(2)-N(1)	-166.87(8)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.20(16)
F(3)-C(1)-C(2)-N(1)	73.84(11)	C(8)-C(9)-C(10)-C(4)	0.28(15)
F(2)-C(1)-C(2)-N(2)	24.84(13)	N(4)-C(4)-C(10)-C(9)	179.00(10)
F(1)-C(1)-C(2)-N(2)	-95.80(11)	C(5)-C(4)-C(10)-C(9)	-0.16(15)
F(3)-C(1)-C(2)-N(2)	144.92(9)	C(3)-C(2)-N(1)-N(2)	-108.20(10)
F(2)-C(1)-C(2)-C(3)	171.74(8)	C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	112.53(9)
F(1)-C(1)-C(2)-C(3)	51.10(12)	C(3)-C(2)-N(2)-N(1)	112.29(10)
F(3)-C(1)-C(2)-C(3)	-68.18(11)	C(1)-C(2)-N(2)-N(1)	-102.04(10)
N(1)-C(2)-C(3)-N(4)	-46.34(13)	N(4)-C(3)-N(3)-C(5)	0.19(11)
N(2)-C(2)-C(3)-N(4)	-120.38(10)	C(2)-C(3)-N(3)-C(5)	178.26(9)
C(1)-C(2)-C(3)-N(4)	92.28(11)	N(4)-C(3)-N(3)-C(6)	-178.99(9)
N(1)-C(2)-C(3)-N(3)	135.73(10)	C(2)-C(3)-N(3)-C(6)	-0.91(15)
N(2)-C(2)-C(3)-N(3)	61.70(13)	C(7)-C(5)-N(3)-C(3)	179.11(10)
C(1)-C(2)-C(3)-N(3)	-85.64(11)	C(4)-C(5)-N(3)-C(3)	0.00(10)
N(4)-C(4)-C(5)-N(3)	-0.17(11)	C(7)-C(5)-N(3)-C(6)	-1.68(17)
C(10)-C(4)-C(5)-N(3)	179.14(9)	C(4)-C(5)-N(3)-C(6)	179.21(9)
N(4)-C(4)-C(5)-C(7)	-179.37(9)	N(3)-C(3)-N(4)-C(4)	-0.28(11)
C(10)-C(4)-C(5)-C(7)	-0.07(15)	C(2)-C(3)-N(4)-C(4)	-178.37(9)
N(3)-C(5)-C(7)-C(8)	-178.82(10)	C(10)-C(4)-N(4)-C(3)	-178.94(10)
C(4)-C(5)-C(7)-C(8)	0.16(15)	C(5)-C(4)-N(4)-C(3)	0.27(10)

Tabelle 8: Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °].

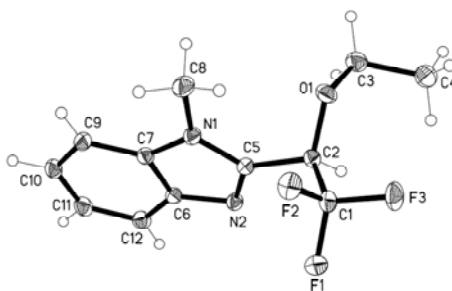
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(02)...F(2)	0.913(15)	2.303(15)	2.7749(11)	111.8(11)
N(2)-H(02)...N(4)#1	0.913(15)	2.522(15)	3.3057(12)	144.1(12)
N(1)-H(01)...N(4)#2	0.931(16)	2.511(16)	3.2861(12)	140.8(12)

Symmetrie-Transformationen die verwendet werden, um äquivalente Atome zu erzeugen:

#1  $x, -y+1/2, z-1/2$

#2  $-x+1, -y+1, -z+1$

### 7.3 Kristallstrukturdaten von 50



Strukturname: aimer / Empirische Formel:  $C_{12}H_{13}F_3N_2O$  / Molmasse: 258.24 / Temperatur: 100(2) K / Wellenlänge: 0.71073 Å / Kristallsystem: Triklin / Raumgruppe:  $P(-1)$  / Zellabmessung:  $a = 7.2133(4)$  Å,  $\alpha = 108.061(5)^\circ$ ,  $b = 9.1333(5)$  Å,  $\beta = 100.851(5)^\circ$ ,  $c = 10.2041(5)$  Å,  $\gamma = 105.406(5)^\circ$  / Volumen: 588.70(5) Å<sup>3</sup> / Z: 2, Berechnete Dichte: 1.457 Mg/m<sup>3</sup> / Absorptionskoeffizient: 0.126 mm<sup>-1</sup> / F(000): 268 / Kristallabmessungen: 0.4 x 0.4 x 0.3 mm<sup>3</sup> / Thetabereich: 2.50 bis 30.90° / Gemessene Indices:  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-14 \leq l \leq 14$  / Gemessene Reflexe: 53129 / Unabhängige Reflexe: 3489 [R(int) = 0.0268] / Vollständigkeit des Datensatzes bis Thetabereich = 30.00°: 98.6 % / Absorptionskorrektur: Semiempirisch aus Äquivalenten / Max. und min. Transmission: 1.00000 und 0.95131 / Verfeinerungsmethode: Volle-Matrix-kleinste-Quadrate auf F<sup>2</sup> / Daten-Einschränkungen-Parameter: 3489 / 0 / 165 / Güte der Passung auf F<sup>2</sup>: 1.039 / Finale R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]: R1 = 0.0353, wR2 = 0.0928 / R Indices (alle Daten): R1 = 0.0412, wR2 = 0.0977 / Größter Unterschied von Peak und Loch: 0.489 und -0.293 e.Å<sup>-3</sup>

Tabelle 9: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensor  $U_{ij}$  definiert.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	1039.6(15)	8214.4(12)	5191.3(10)	17.7(2)
C(2)	2239.7(14)	7062.1(11)	5101.6(10)	15.0(2)
C(3)	5382.0(15)	7424.6(13)	6664.4(11)	21.8(2)
C(4)	5005.3(17)	7813.6(15)	8117.5(12)	26.7(2)
C(5)	1864.5(13)	5925.7(11)	3574.8(10)	14.3(2)
C(6)	687.9(14)	3745.8(11)	1649.5(10)	15.3(2)
C(7)	2053.7(13)	4937.4(11)	1367.3(10)	15.0(2)
C(8)	4322.1(15)	7855.9(12)	2811.5(11)	20.4(2)
C(9)	2445.8(15)	4628.2(13)	39.5(10)	18.3(2)
C(10)	1431.6(15)	3058.4(13)	-998.5(10)	20.9(2)
C(11)	82.6(16)	1846.4(13)	-725.7(11)	21.2(2)
C(12)	-313.2(15)	2167.1(12)	592.6(10)	19.0(2)
F(1)	-936.6(9)	7365.7(8)	4589.3(7)	22.7(1)
F(2)	1551.7(10)	9240.8(7)	4515.2(7)	22.8(1)
F(3)	1315.7(10)	9144.7(8)	6563.1(6)	24.8(2)
O(1)	4286.7(10)	8053.5(9)	5774.5(8)	19.2(2)
N(1)	2796.1(12)	6327.9(10)	2617.0(8)	14.9(2)
N(2)	598.3(12)	4400.1(9)	3049.3(8)	15.4(2)

Tabelle 10: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ].

C(1)-F(3)	1.3374(10)	F(1)-C(1)-C(2)	110.92(8)
C(1)-F(1)	1.3410(11)	F(2)-C(1)-C(2)	112.89(8)
C(1)-F(2)	1.3432(12)	O(1)-C(2)-C(5)	112.41(8)
C(1)-C(2)	1.5230(13)	O(1)-C(2)-C(1)	107.04(7)
C(2)-O(1)	1.4121(11)	C(5)-C(2)-C(1)	112.44(8)
C(2)-C(5)	1.5056(12)	O(1)-C(3)-C(4)	111.66(8)
C(3)-O(1)	1.4398(12)	N(2)-C(5)-N(1)	113.63(8)
C(3)-C(4)	1.5083(15)	N(2)-C(5)-C(2)	121.45(8)
C(5)-N(2)	1.3189(12)	N(1)-C(5)-C(2)	124.90(8)
C(5)-N(1)	1.3713(12)	N(2)-C(6)-C(12)	129.96(9)
C(6)-N(2)	1.3883(11)	N(2)-C(6)-C(7)	109.78(8)
C(6)-C(12)	1.3975(13)	C(12)-C(6)-C(7)	120.25(9)
C(6)-C(7)	1.4033(13)	N(1)-C(7)-C(9)	131.56(9)
C(7)-N(1)	1.3795(11)	N(1)-C(7)-C(6)	105.92(8)
C(7)-C(9)	1.3947(13)	C(9)-C(7)-C(6)	122.52(9)
C(8)-N(1)	1.4590(12)	C(10)-C(9)-C(7)	116.43(9)
C(9)-C(10)	1.3864(14)	C(9)-C(10)-C(11)	121.71(9)
C(10)-C(11)	1.4038(16)	C(12)-C(11)-C(10)	121.53(9)
C(11)-C(12)	1.3862(14)	C(11)-C(12)-C(6)	117.55(9)
F(3)-C(1)-F(1)	107.62(8)	C(2)-O(1)-C(3)	113.73(8)
F(3)-C(1)-F(2)	107.00(8)	C(5)-N(1)-C(7)	106.02(8)
F(1)-C(1)-F(2)	107.05(8)	C(5)-N(1)-C(8)	129.76(8)
F(3)-C(1)-C(2)	111.11(8)	C(7)-N(1)-C(8)	124.19(8)

C(5)-N(2)-C(6) 104.65(8)

Tabelle 11: Torsionswinkel [°].

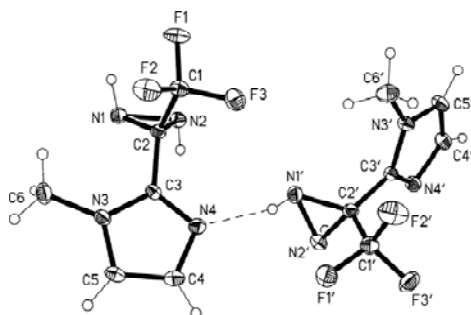
F(3)-C(1)-C(2)-O(1)	-59.53(10)	C(10)-C(11)-C(12)-C(6)	-0.23(15)
F(1)-C(1)-C(2)-O(1)	-179.19(7)	N(2)-C(6)-C(12)-C(11)	-179.43(9)
F(2)-C(1)-C(2)-O(1)	60.68(10)	C(7)-C(6)-C(12)-C(11)	-0.67(14)
F(3)-C(1)-C(2)-C(5)	176.55(8)	C(5)-C(2)-O(1)-C(3)	-97.21(9)
F(1)-C(1)-C(2)-C(5)	56.89(10)	C(1)-C(2)-O(1)-C(3)	138.85(8)
F(2)-C(1)-C(2)-C(5)	-63.24(10)	C(4)-C(3)-O(1)-C(2)	-79.81(10)
O(1)-C(2)-C(5)-N(2)	140.14(9)	N(2)-C(5)-N(1)-C(7)	0.22(10)
C(1)-C(2)-C(5)-N(2)	-98.98(10)	C(2)-C(5)-N(1)-C(7)	178.81(8)
O(1)-C(2)-C(5)-N(1)	-38.34(12)	N(2)-C(5)-N(1)-C(8)	-177.67(9)
C(1)-C(2)-C(5)-N(1)	82.54(11)	C(2)-C(5)-N(1)-C(8)	0.92(15)
N(2)-C(6)-C(7)-N(1)	0.03(10)	C(9)-C(7)-N(1)-C(5)	179.56(10)
C(12)-C(6)-C(7)-N(1)	-178.95(8)	C(6)-C(7)-N(1)-C(5)	-0.15(9)
N(2)-C(6)-C(7)-C(9)	-179.71(8)	C(9)-C(7)-N(1)-C(8)	-2.40(15)
C(12)-C(6)-C(7)-C(9)	1.30(14)	C(6)-C(7)-N(1)-C(8)	177.89(8)
N(1)-C(7)-C(9)-C(10)	179.39(9)	N(1)-C(5)-N(2)-C(6)	-0.20(10)
C(6)-C(7)-C(9)-C(10)	-0.94(13)	C(2)-C(5)-N(2)-C(6)	-178.84(8)
C(7)-C(9)-C(10)-C(11)	0.00(14)	C(12)-C(6)-N(2)-C(5)	178.96(10)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.58(15)	C(7)-C(6)-N(2)-C(5)	0.10(10)

Tabelle 12: Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(2)-H(2)...N(2)#1	1.00	2.46	3.3315(12)	145.1

#1 -x,-y+1,-z+1

#### 7.4 Kristallstrukturdaten von 43



Strukturname: fazir / Empirische Formel:  $C_6H_7F_3N_4$  / Molmasse: 192.16 / Temperatur: 100(2) K / Wellenlänge: 0.71073 Å / Kristallsystem: Triklin / Raumgruppe: P(-1) / Zellabmessung:  $a = 7.72359(13)$  Å,  $\alpha = 82.0514(18)^\circ$ ,  $b = 10.4140(2)$  Å,  $\beta = 75.7042(18)^\circ$ ,  $c = 10.7485(3)$  Å,  $\gamma = 74.5541(17)^\circ$  / Volumen: 805.07(3) Å<sup>3</sup> / Z: 4 /



Berechnete Dichte: 1.585 Mg/m<sup>3</sup> / Absorptionskoeffizient: 0.152 mm<sup>-1</sup> / F(000): 392 /  
 Kristallabmessungen: 0.4 x 0.3 x 0.2 mm<sup>3</sup> / Thetabereich: 2.71 bis 30.93° /  
 Gemessene Indices: -10<=h<=11, -1<=k<=14, -15<=l<=15 / Gemessene Reflexe:  
 57959 / Unabhängige Reflexe: 4805 / [R(int) = 0.0260] / Vollständigkeit des  
 Datensatzes bis Thetabereich = 30.00°: 99.1 % / Absorptionskorrektur:  
 Semiempirisch aus Äquivalenten / Max. und min. Transmission: 1.00000 und  
 0.96118 / Verfeinerungsmethode: Volle-Matrix-kleinste-Quadrate auf F<sup>2</sup> / Daten-  
 Einschränkungen-Parameter: 4805 / 0 / 253 / Güte der Passung auf F<sup>2</sup>: 1.028 / Finale  
 R Indices [I>2σ(I)]: R1 = 0.0338, wR2 = 0.0844 / R Indices (alle Daten): R1 = 0.0404,  
 wR2 = 0.0887 / Größter Unterschied von Peak und Loch: 0.528 und -0.263 e.Å<sup>-3</sup>

Tabelle 13: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungs-  
 parameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). U(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensor  
 U<sub>ij</sub> definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5218.9(13)	2260.0(9)	1028.5(10)	17.2(2)
F(1)	3948.0(9)	3001.2(6)	409.2(7)	24.4(1)
F(2)	5991.6(9)	1132.9(6)	414.4(7)	27.5(2)
F(3)	4347.6(9)	1894.8(7)	2207.9(7)	27.2(2)
C(2)	6659.7(12)	2978.9(9)	1088.3(9)	13.5(2)
C(3)	8224.2(12)	2122.6(9)	1628.7(9)	13.5(2)
C(4)	9852.9(14)	966.4(10)	2931.0(10)	18.5(2)
C(5)	10961.8(13)	856.8(9)	1729.8(10)	18.0(2)
C(6)	10555.0(15)	1769.7(11)	-507.8(10)	22.9(2)
N(1)	7106.5(12)	3996.4(8)	96.1(8)	17.3(2)
N(2)	5858.0(11)	4348.1(8)	1393.5(8)	15.8(2)
N(3)	9911.2(11)	1595.7(8)	893.6(8)	15.5(2)
N(4)	8132.8(11)	1759.2(8)	2865.9(8)	16.9(2)
C(1')	4916.3(14)	1481.7(10)	6491.4(10)	19.5(2)
F(1')	6600.9(9)	876.2(7)	5875.8(7)	28.8(2)
F(2')	3766.2(11)	763.2(7)	6394.3(8)	34.4(2)
F(3')	4938.3(10)	1410.4(7)	7742.1(6)	28.5(2)
C(2')	4329.0(13)	2930.4(9)	5981.0(9)	14.8(2)
C(3')	2392.9(12)	3648.1(9)	6502.6(9)	13.8(2)
C(4')	60.5(14)	5031.2(10)	7528.7(10)	20.5(2)
C(5')	-609.5(14)	4375.8(11)	6809.1(10)	21.1(2)
C(6')	816.1(16)	2604.8(11)	5231.9(11)	24.0(2)
N(1')	5138.6(12)	3355.0(9)	4682.2(8)	18.4(2)
N(2')	5786.2(12)	3598.2(9)	5838.8(8)	18.8(2)
N(3')	887.6(11)	3493.4(8)	6151.4(8)	17.0(2)
N(4')	1941.6(11)	4573.3(8)	7332.1(8)	16.8(2)

Tabelle 14: Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

C(1)-F(1)	1.3339(11)	N(2)-C(2)-C(1)	112.18(7)
C(1)-F(3)	1.3365(12)	C(3)-C(2)-C(1)	114.09(8)
C(1)-F(2)	1.3476(11)	N(4)-C(3)-N(3)	112.01(8)
C(1)-C(2)	1.5151(13)	N(4)-C(3)-C(2)	124.37(8)
C(2)-N(1)	1.4420(12)	N(3)-C(3)-C(2)	123.60(8)
C(2)-N(2)	1.4433(11)	C(5)-C(4)-N(4)	110.29(8)
C(2)-C(3)	1.4907(12)	C(4)-C(5)-N(3)	106.20(8)
C(3)-N(4)	1.3211(12)	C(2)-N(1)-N(2)	58.35(6)
C(3)-N(3)	1.3615(12)	C(2)-N(2)-N(1)	58.27(6)
C(4)-C(5)	1.3624(15)	C(3)-N(3)-C(5)	106.44(8)
C(4)-N(4)	1.3774(12)	C(3)-N(3)-C(6)	128.45(8)
C(5)-N(3)	1.3766(12)	C(5)-N(3)-C(6)	125.11(8)
C(6)-N(3)	1.4668(13)	C(3)-N(4)-C(4)	105.06(8)
N(1)-N(2)	1.5158(12)	F(2')-C(1')-F(1')	107.51(9)
C(1')-F(2')	1.3347(12)	F(2')-C(1')-F(3')	106.87(9)
C(1')-F(1')	1.3347(12)	F(1')-C(1')-F(3')	107.25(8)
C(1')-F(3')	1.3401(12)	F(2')-C(1')-C(2')	112.24(8)
C(1')-C(2')	1.5206(13)	F(1')-C(1')-C(2')	112.36(8)
C(2')-N(2')	1.4409(12)	F(3')-C(1')-C(2')	110.34(8)
C(2')-N(1')	1.4426(12)	N(2')-C(2')-N(1')	63.79(6)
C(2')-C(3')	1.4884(13)	N(2')-C(2')-C(3')	119.36(8)
C(3')-N(4')	1.3228(12)	N(1')-C(2')-C(3')	116.17(8)
C(3')-N(3')	1.3614(11)	N(2')-C(2')-C(1')	110.59(8)
C(4')-C(5')	1.3651(15)	N(1')-C(2')-C(1')	119.91(8)
C(4')-N(4')	1.3748(13)	C(3')-C(2')-C(1')	116.42(8)
C(5')-N(3')	1.3752(13)	N(4')-C(3')-N(3')	111.62(8)
C(6')-N(3')	1.4640(13)	N(4')-C(3')-C(2')	123.18(8)
N(1')-N(2')	1.5236(12)	N(3')-C(3')-C(2')	125.13(8)
F(1)-C(1)-F(3)	107.70(8)	C(5')-C(4')-N(4')	109.96(9)
F(1)-C(1)-F(2)	106.93(8)	C(4')-C(5')-N(3')	106.29(9)
F(3)-C(1)-F(2)	106.67(8)	C(2')-N(1')-N(2')	58.05(6)
F(1)-C(1)-C(2)	112.85(8)	C(2')-N(2')-N(1')	58.16(6)
F(3)-C(1)-C(2)	111.24(8)	C(3')-N(3')-C(5')	106.63(8)
F(2)-C(1)-C(2)	111.15(8)	C(3')-N(3')-C(6')	128.27(9)
N(1)-C(2)-N(2)	63.38(6)	C(5')-N(3')-C(6')	125.08(9)
N(1)-C(2)-C(3)	115.94(8)	C(3')-N(4')-C(4')	105.50(8)
N(2)-C(2)-C(3)	122.00(8)		
N(1)-C(2)-C(1)	120.32(8)		

Tabelle 15: Torsionswinkel [°].

F(1)-C(1)-C(2)-N(1)	-28.05(12)	F(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-172.81(8)
F(3)-C(1)-C(2)-N(1)	-149.23(8)	F(3)-C(1)-C(2)-C(3)	66.01(10)
F(2)-C(1)-C(2)-N(1)	92.06(10)	F(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-52.70(11)
F(1)-C(1)-C(2)-N(2)	43.17(11)	N(1)-C(2)-C(3)-N(4)	137.66(9)
F(3)-C(1)-C(2)-N(2)	-78.01(10)	N(2)-C(2)-C(3)-N(4)	64.12(13)
F(2)-C(1)-C(2)-N(2)	163.28(8)	C(1)-C(2)-C(3)-N(4)	-75.98(11)

N(1)-C(2)-C(3)-N(3)	-43.98(12)	C(2)-C(3)-N(4)-C(4)	178.99(8)
N(2)-C(2)-C(3)-N(3)	-117.52(10)	C(5)-C(4)-N(4)-C(3)	-0.21(11)
C(1)-C(2)-C(3)-N(3)	102.38(10)	F(2')-C(1')-C(2')-N(2')	-167.47(8)
N(4)-C(4)-C(5)-N(3)	-0.11(11)	F(1')-C(1')-C(2')-N(2')	-46.17(11)
C(3)-C(2)-N(1)-N(2)	-114.54(9)	F(3')-C(1')-C(2')-N(2')	73.46(10)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	101.32(9)	F(2')-C(1')-C(2')-N(1')	-96.63(11)
C(3)-C(2)-N(2)-N(1)	105.30(9)	F(1')-C(1')-C(2')-N(1')	24.67(13)
C(1)-C(2)-N(2)-N(1)	-113.92(9)	F(3')-C(1')-C(2')-N(1')	144.30(9)
N(4)-C(3)-N(3)-C(5)	-0.54(11)	F(2')-C(1')-C(2')-C(3')	52.03(12)
C(2)-C(3)-N(3)-C(5)	-179.08(8)	F(1')-C(1')-C(2')-C(3')	173.33(8)
N(4)-C(3)-N(3)-C(6)	-179.60(9)	F(3')-C(1')-C(2')-C(3')	-67.04(11)
C(2)-C(3)-N(3)-C(6)	1.86(15)	N(2')-C(2')-C(3')-N(4')	-30.07(13)
C(4)-C(5)-N(3)-C(3)	0.38(10)	N(1')-C(2')-C(3')-N(4')	-103.32(11)
C(4)-C(5)-N(3)-C(6)	179.48(9)	C(1')-C(2')-C(3')-N(4')	106.83(11)
N(3)-C(3)-N(4)-C(4)	0.47(10)	N(2')-C(2')-C(3')-N(3')	146.56(9)

nd min. Transmission: 1.00000 und 0.80216 / Verfeinerungsmethode: Volle-Matrix-kleinste-Quadrate auf  $F^2$  / Daten- Einschränkungen-Parameter: 3004 / 0 / 209 / Güte der Passung auf  $F^2$ : 1.058 / Finale R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]: R1 = 0.0331, wR2 = 0.0832 / R Indices (alle Daten): R1 = 0.0359, wR2 = 0.0858 / Größter Unterschied von Peak und Loch: 0.286 und -0.497 e.Å<sup>-3</sup>

Tabelle 16: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ). U(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensor  $U_{ij}$  definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6583.6(16)	2376(3)	7108.1(5)	19.1(3)
C(2)	5776.5(15)	4151(3)	6782.3(5)	16.5(3)
F(1)	8084.8(9)	2377.6(16)	7104.8(3)	25.0(2)
F(2)	6079.3(10)	269.8(15)	6985.7(3)	24.4(2)
F(3)	6288.1(10)	2727.1(16)	7558.6(3)	25.3(2)
C(3)	4103.3(15)	4387(3)	6789.1(5)	16.9(3)
C(4)	3124.7(16)	2694(3)	6588.3(5)	20.3(3)
C(5)	1561.9(17)	2959(3)	6593.0(6)	23.3(3)
C(6)	985.4(16)	4895(3)	6797.2(5)	22.7(3)
C(7)	1967.1(17)	6554(3)	7007.7(6)	22.9(3)
C(8)	3527.9(17)	6307(3)	7003.8(5)	20.4(3)
C(9)	7267.3(16)	6580(3)	5474.4(5)	19.0(3)
C(10)	6510.0(17)	6900(3)	5021.4(5)	22.7(3)
C(11)	6804.6(17)	5408(3)	4659.6(5)	24.2(3)
C(12)	7818.1(17)	3595(3)	4741.7(5)	22.1(3)
C(13)	8563.9(18)	3314(3)	5201.2(6)	24.6(3)
C(14)	8303.3(17)	4795(3)	5567.8(5)	23.2(3)
C(15)	8102.8(19)	1965(3)	4346.9(6)	28.6(4)
N(1)	6660.1(13)	5282(2)	6539.8(4)	17.4(2)

S(1)	6893.8(4)	8435.4(6)	5934.4(1)	18.6(1)
O(1)	5802.0(11)	6912.7(18)	6246.7(4)	18.6(2)
O(2)	5862.5(12)	10192.7(19)	5758.5(4)	24.9(2)
O(3)	8267.5(11)	8962(2)	6223.7(4)	23.1(2)

Tabelle 17: Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

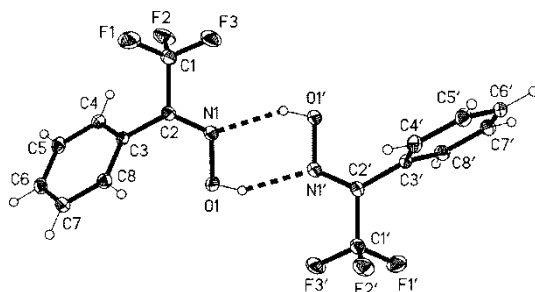
C(1)-F(1)	1.3291(16)	N(1)-C(2)-C(3)	128.74(13)
C(1)-F(3)	1.3395(17)	N(1)-C(2)-C(1)	113.77(12)
C(1)-F(2)	1.3402(17)	C(3)-C(2)-C(1)	117.47(12)
C(1)-C(2)	1.512(2)	C(4)-C(3)-C(8)	120.40(13)
C(2)-N(1)	1.2756(18)	C(4)-C(3)-C(2)	120.34(13)
C(2)-C(3)	1.4888(18)	C(8)-C(3)-C(2)	119.26(13)
C(3)-C(4)	1.393(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.49(14)
C(3)-C(8)	1.395(2)	C(6)-C(5)-C(4)	120.16(14)
C(4)-C(5)	1.393(2)	C(5)-C(6)-C(7)	120.18(13)
C(5)-C(6)	1.389(2)	C(8)-C(7)-C(6)	120.05(14)
C(6)-C(7)	1.391(2)	C(7)-C(8)-C(3)	119.67(14)
C(7)-C(8)	1.390(2)	C(10)-C(9)-C(14)	121.12(14)
C(9)-C(10)	1.391(2)	C(10)-C(9)-S(1)	119.21(12)
C(9)-C(14)	1.394(2)	C(14)-C(9)-S(1)	119.67(12)
C(9)-S(1)	1.7478(15)	C(11)-C(10)-C(9)	118.81(15)
C(10)-C(11)	1.387(2)	C(10)-C(11)-C(12)	121.55(14)
C(11)-C(12)	1.390(2)	C(11)-C(12)-C(13)	118.41(14)
C(12)-C(13)	1.400(2)	C(11)-C(12)-C(15)	120.86(14)
C(12)-C(15)	1.506(2)	C(13)-C(12)-C(15)	120.73(15)
C(13)-C(14)	1.385(2)	C(14)-C(13)-C(12)	121.20(15)
N(1)-O(1)	1.4255(15)	C(13)-C(14)-C(9)	118.91(14)
S(1)-O(3)	1.4236(11)	C(2)-N(1)-O(1)	109.70(11)
S(1)-O(2)	1.4262(11)	O(3)-S(1)-O(2)	121.34(7)
S(1)-O(1)	1.6366(10)	O(3)-S(1)-O(1)	108.99(6)
F(1)-C(1)-F(3)	107.59(11)	O(2)-S(1)-O(1)	100.67(6)
F(1)-C(1)-F(2)	107.71(12)	O(3)-S(1)-C(9)	109.99(7)
F(3)-C(1)-F(2)	106.93(11)	O(2)-S(1)-C(9)	110.58(7)
F(1)-C(1)-C(2)	113.77(12)	O(1)-S(1)-C(9)	103.41(6)
F(3)-C(1)-C(2)	110.15(12)	N(1)-O(1)-S(1)	111.47(8)
F(2)-C(1)-C(2)	110.40(11)		

Tabelle 18: Torsionswinkel [°].

F(1)-C(1)-C(2)-N(1)	3.29(18)	C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	107.39(16)
F(3)-C(1)-C(2)-N(1)	124.19(13)	C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	1.6(2)
F(2)-C(1)-C(2)-N(1)	-117.94(13)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.21(13)
F(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-175.73(12)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.1(2)
F(3)-C(1)-C(2)-C(3)	-54.84(16)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.5(2)
F(2)-C(1)-C(2)-C(3)	63.03(16)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.6(2)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	109.29(18)	C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	-0.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-71.85(17)	C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	-1.4(2)
N(1)-C(2)-C(3)-C(8)	-71.5(2)	C(2)-C(3)-C(8)-C(7)	179.36(13)

C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.2(2)	C(1)-C(2)-N(1)-O(1)	-179.70(11)
S(1)-C(9)-C(10)-C(11)	-179.50(11)	C(10)-C(9)-S(1)-O(3)	-140.12(12)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.9(2)	C(14)-C(9)-S(1)-O(3)	40.53(14)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.9(2)	C(10)-C(9)-S(1)-O(2)	-3.42(14)
C(10)-C(11)-C(12)-C(15)	178.84(14)	C(14)-C(9)-S(1)-O(2)	177.22(11)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.1(2)	C(10)-C(9)-S(1)-O(1)	103.60(12)
C(15)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.60(14)	C(14)-C(9)-S(1)-O(1)	-75.75(13)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	0.6(2)	C(2)-N(1)-O(1)-S(1)	179.11(10)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-0.6(2)	O(3)-S(1)-O(1)-N(1)	-39.68(10)
S(1)-C(9)-C(14)-C(13)	178.77(12)	O(2)-S(1)-O(1)-N(1)	-168.33(9)
C(3)-C(2)-N(1)-O(1)	-0.8(2)	C(9)-S(1)-O(1)-N(1)	77.30(10)

## 7.5 Kristallstrukturdaten von 283



Strukturname: subsha / Empirische Formel:  $\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}$  / Molmasse: 189.14 /  
Temperatur: 150(2) K / Wellenlänge: 0.71073 Å / Kristallsystem: Monoklin /  
Raumgruppe:  $P2_1/n$  / Zellabmessung:  $a = 9.4044(4)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $b = 19.4869(7)$  Å,  
 $\beta = 105.813(4)^\circ$ ,  $c = 9.4454(4)$  Å,  $\gamma = 90^\circ$  / Volumen: 1665.48(12) Å<sup>3</sup> / Z: 8 /  
Berechnete Dichte: 1.509 Mg/m<sup>3</sup> / Absorptionskoeffizient: 0.145 mm<sup>-1</sup> / F(000): 768 /  
Kristallabmessungen: 0.4 x 0.2 x 0.1 mm<sup>3</sup> / Thetabereich: 2.47 bis 28.28° /  
Gemessene Indices:  $-12 \leq h \leq 11$ ,  $-25 \leq k \leq 25$ ,  $-12 \leq l \leq 12$  / Gemessene Reflexe:  
43414 / Unabhängige Reflexe: 4076 / [R(int) = 0.0279] / Vollständigkeit des  
Datensatzes bis Thetabereich = 28.28°: 98.8% / Absorptionskorrektur: Keine /  
Verfeinerungsmethode: Volle-Matrix-kleinste-Quadrate auf  $F^2$  / Daten-  
Einschränkungen-Parameter: 4076 / 0 / 243 / Güte der Passung auf  $F^2$ : 1.037 / Finale  
R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1 = 0.0362$ ,  $wR_2 = 0.0830$  / R Indices (alle Daten):  $R_1 = 0.0499$ ,  
 $wR_2 = 0.0900$  / Größter Unterschied von Peak und Loch: 0.303 und -0.209 e.Å<sup>-3</sup>

Tabelle 19: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensor  $U_{ij}$  definiert.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	2159.2(15)	4749.0(7)	4012.9(15)	32.4(3)
F(1)	2177.5(13)	4594.7(6)	5386.9(11)	65.0(3)
F(2)	803.7(9)	4612.2(5)	3184.1(12)	52.1(3)
F(3)	2336.1(10)	5423.7(4)	3948.1(11)	50.0(2)
C(2)	3311.5(13)	4342.8(6)	3524.3(13)	24.2(2)
C(3)	3384.6(13)	3589.4(6)	3736.3(12)	22.6(2)
C(4)	2112.8(14)	3189.1(6)	3276.7(13)	26.6(3)
C(5)	2203.5(15)	2482.1(7)	3436.5(14)	31.1(3)
C(6)	3550.4(16)	2172.1(7)	4058.2(14)	32.2(3)
C(7)	4815.3(15)	2567.3(7)	4533.5(14)	31.4(3)
C(8)	4739.6(14)	3273.2(6)	4374.6(13)	27.4(3)
N(1)	4107.7(12)	4717.8(5)	2938.2(12)	28.4(2)
O(1)	5132.2(11)	4353.7(5)	2421.1(12)	36.3(2)
C(1')	7991.3(15)	5728.4(6)	972.2(15)	30.5(3)
F(1')	8255.5(10)	5941.1(5)	-279.9(9)	43.9(2)
F(2')	9203.8(9)	5879.6(4)	2044.0(9)	42.7(2)
F(3')	7870.5(10)	5050.0(4)	909.5(12)	51.3(3)
C(2')	6661.3(13)	6081.6(6)	1235.1(13)	24.5(2)
C(3')	6598.8(13)	6843.9(6)	1164.6(13)	22.8(2)
C(4')	7107.1(14)	7222.2(7)	2451.6(14)	28.8(3)
C(5')	7086.0(15)	7932.9(7)	2392.3(15)	32.8(3)
C(6')	6546.1(15)	8265.1(7)	1060.2(15)	32.1(3)
C(7')	6028.8(15)	7889.8(7)	-217.7(15)	32.7(3)
C(8')	6054.2(14)	7178.0(7)	-177.7(14)	28.2(3)
N(1')	5754.1(12)	5677.1(5)	1588.8(12)	30.0(2)
O(1')	4570.6(12)	6016.6(5)	1882.0(14)	43.7(3)

Tabelle 20: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ].

C(1)-F(1)	1.3277(16)	C(1')-F(3')	1.3269(15)
C(1)-F(2)	1.3285(16)	C(1')-F(2')	1.3352(15)
C(1)-F(3)	1.3289(16)	C(1')-F(1')	1.3388(16)
C(1)-C(2)	1.5120(17)	C(1')-C(2')	1.5063(18)
C(2)-N(1)	1.2756(16)	C(2')-N(1')	1.2714(16)
C(2)-C(3)	1.4809(16)	C(2')-C(3')	1.4875(16)
C(3)-C(4)	1.3945(17)	C(3')-C(4')	1.3903(17)
C(3)-C(8)	1.3958(17)	C(3')-C(8')	1.3927(16)
C(4)-C(5)	1.3859(18)	C(4')-C(5')	1.3858(18)
C(5)-C(6)	1.3816(19)	C(5')-C(6')	1.3827(19)
C(6)-C(7)	1.3852(19)	C(6')-C(7')	1.382(2)
C(7)-C(8)	1.3833(18)	C(7')-C(8')	1.3876(18)
N(1)-O(1)	1.3881(13)	N(1')-O(1')	1.3860(14)

F(1)-C(1)-F(2)	106.58(12)	F(3')-C(1')-F(2')	107.38(11)
F(1)-C(1)-F(3)	107.49(12)	F(3')-C(1')-F(1')	107.66(11)
F(2)-C(1)-F(3)	106.46(11)	F(2')-C(1')-F(1')	106.01(11)
F(1)-C(1)-C(2)	111.13(11)	F(3')-C(1')-C(2')	113.44(11)
F(2)-C(1)-C(2)	111.57(11)	F(2')-C(1')-C(2')	110.49(10)
F(3)-C(1)-C(2)	113.25(11)	F(1')-C(1')-C(2')	111.50(10)
N(1)-C(2)-C(3)	127.99(11)	N(1')-C(2')-C(3')	127.57(11)
N(1)-C(2)-C(1)	112.77(11)	N(1')-C(2')-C(1')	114.01(11)
C(3)-C(2)-C(1)	119.23(10)	C(3')-C(2')-C(1')	118.26(10)
C(4)-C(3)-C(8)	119.48(11)	C(4')-C(3')-C(8')	120.11(11)
C(4)-C(3)-C(2)	120.55(11)	C(4')-C(3')-C(2')	119.37(10)
C(8)-C(3)-C(2)	119.96(11)	C(8')-C(3')-C(2')	120.52(11)
C(5)-C(4)-C(3)	120.00(12)	C(5')-C(4')-C(3')	119.79(12)
C(6)-C(5)-C(4)	120.20(12)	C(6')-C(5')-C(4')	120.15(12)
C(5)-C(6)-C(7)	120.10(12)	C(7')-C(6')-C(5')	120.12(12)
C(8)-C(7)-C(6)	120.22(12)	C(6')-C(7')-C(8')	120.40(12)
C(7)-C(8)-C(3)	119.99(12)	C(7')-C(8')-C(3')	119.43(12)
C(2)-N(1)-O(1)	113.93(10)	C(2')-N(1')-O(1')	112.93(10)

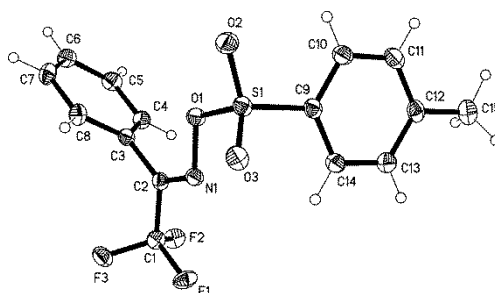
Tabelle 21: Torsionswinkel [°].

F(1)-C(1)-C(2)-N(1)	-130.77(13)	F(3')-C(1')-C(2')-N(1')	10.77(16)
F(2)-C(1)-C(2)-N(1)	110.44(13)	F(2')-C(1')-C(2')-N(1')	-109.86(13)
F(3)-C(1)-C(2)-N(1)	-9.65(16)	F(1')-C(1')-C(2')-N(1')	132.52(12)
F(1)-C(1)-C(2)-C(3)	50.26(16)	F(3')-C(1')-C(2')-C(3')	-173.47(11)
F(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-68.54(15)	F(2')-C(1')-C(2')-C(3')	65.89(14)
F(3)-C(1)-C(2)-C(3)	171.37(11)	F(1')-C(1')-C(2')-C(3')	-51.73(15)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-129.06(14)	N(1')-C(2')-C(3')-C(4')	81.29(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	49.74(16)	C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	-93.81(14)
N(1)-C(2)-C(3)-C(8)	49.68(18)	N(1')-C(2')-C(3')-C(8')	-99.51(15)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	-131.52(12)	C(1')-C(2')-C(3')-C(8')	85.38(15)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.90(18)	C(8')-C(3')-C(4')-C(5')	-0.74(19)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	177.84(11)	C(2')-C(3')-C(4')-C(5')	178.46(12)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.37(19)	C(3')-C(4')-C(5')-C(6')	0.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.41(19)	C(4')-C(5')-C(6')-C(7')	-0.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.66(19)	C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	-0.4(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	0.12(19)	C(6')-C(7')-C(8')-C(3')	0.35(19)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	0.65(18)	C(4')-C(3')-C(8')-C(7')	0.21(18)
C(2)-C(3)-C(8)-C(7)	-178.10(11)	C(2')-C(3')-C(8')-C(7')	-178.99(12)
C(3)-C(2)-N(1)-O(1)	1.54(18)	C(3')-C(2')-N(1')-O(1')	2.30(18)
C(1)-C(2)-N(1)-O(1)	-177.32(10)	C(1')-C(2')-N(1')-O(1')	177.58(10)

Tabelle 22: Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(01)...N(1')	0.829(19)	2.047(19)	2.8037(14)	151.5(17)
O(1')-H(01')...N(1)	0.85(2)	2.02(2)	2.7976(15)	150.2(18)

## 7.6 Kristallstrukturdaten von 285



Strukturname: risen / Empirische Formel:  $C_{15}H_{12}F_3NO_3S$  / Molmasse: 343.32 / Temperatur: 100(2) K / Wellenlänge: 1.54184 Å / Kristallsystem: Monoklin / Raumgruppe:  $P2_1/n$  / Zellabmessung:  $a = 8.84706(16)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $b = 5.83483(14)$  Å,  $\beta = 96.089(2)^\circ$ ,  $c = 28.2004(6)$  Å,  $\gamma = 90^\circ$  / Volumen: 1447.53(5) Å<sup>3</sup> / Z: 4 / Berechnete Dichte: 1.509 Mg/m<sup>3</sup> / Absorptionskoeffizient: 2.461 mm<sup>-1</sup> / F(000): 704 / Kristallabmessungen: 0.15 x 0.10 x 0.10 mm<sup>3</sup> / Thetabereich: 5.43 bis 75.64° / Gemessene Indices:  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-7 \leq k \leq 7$ ,  $-34 \leq l \leq 35$  / Gemessene Reflexe: 28310 / 3004 [R(int) = 0.0315] / Vollständigkeit des Datensatzes bis Thetabereich = 75.00°: 98.8% / Absorptionskorrektur: Keine / Verfeinerungsmethode: Volle-Matrix-kleinste-Quadrate auf  $F^2$  / Daten-Einschränkungen-Parameter: 3004 / 0 / 209 Güte der Passung auf  $F^2$ : 1.058 / Finale R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1 = 0.0331$ ,  $wR_2 = 0.0832$  / R Indices (alle Daten):  $R_1 = 0.0359$ ,  $wR_2 = 0.0858$  / Größter Unterschied von Peak und Loch: 0.286 und -0.497 e.Å<sup>-3</sup>

Tabelle 23: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ). U(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensor  $U_{ij}$  definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6583.6(16)	2376(3)	7108.1(5)	19.1(3)
C(2)	5776.5(15)	4151(3)	6782.3(5)	16.5(3)
F(1)	8084.8(9)	2377.6(16)	7104.8(3)	25.0(2)
F(2)	6079.3(10)	269.8(15)	6985.7(3)	24.4(2)
F(3)	6288.1(10)	2727.1(16)	7558.6(3)	25.3(2)
C(3)	4103.3(15)	4387(3)	6789.1(5)	16.9(3)
C(4)	3124.7(16)	2694(3)	6588.3(5)	20.3(3)
C(5)	1561.9(17)	2959(3)	6593.0(6)	23.3(3)
C(6)	985.4(16)	4895(3)	6797.2(5)	22.7(3)
C(7)	1967.1(17)	6554(3)	7007.7(6)	22.9(3)
C(8)	3527.9(17)	6307(3)	7003.8(5)	20.4(3)
C(9)	7267.3(16)	6580(3)	5474.4(5)	19.0(3)
C(10)	6510.0(17)	6900(3)	5021.4(5)	22.7(3)
C(11)	6804.6(17)	5408(3)	4659.6(5)	24.2(3)



C(12)	7818.1(17)	3595(3)	4741.7(5)	22.1(3)
C(13)	8563.9(18)	3314(3)	5201.2(6)	24.6(3)
C(14)	8303.3(17)	4795(3)	5567.8(5)	23.2(3)
C(15)	8102.8(19)	1965(3)	4346.9(6)	28.6(4)
N(1)	6660.1(13)	5282(2)	6539.8(4)	17.4(2)
S(1)	6893.8(4)	8435.4(6)	5934.4(1)	18.6(1)
O(1)	5802.0(11)	6912.7(18)	6246.7(4)	18.6(2)
O(2)	5862.5(12)	10192.7(19)	5758.5(4)	24.9(2)
O(3)	8267.5(11)	8962(2)	6223.7(4)	23.1(2)

Tabelle 24: Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

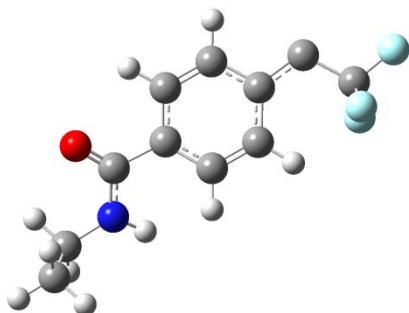
C(1)-F(1)	1.3291(16)	C(9)-C(10)	1.391(2)
C(1)-F(3)	1.3395(17)	C(9)-C(14)	1.394(2)
C(1)-F(2)	1.3402(17)	C(9)-S(1)	1.7478(15)
C(1)-C(2)	1.512(2)	C(10)-C(11)	1.387(2)
C(2)-N(1)	1.2756(18)	C(11)-C(12)	1.390(2)
C(2)-C(3)	1.4888(18)	C(12)-C(13)	1.400(2)
C(3)-C(4)	1.393(2)	C(12)-C(15)	1.506(2)
C(3)-C(8)	1.395(2)	C(13)-C(14)	1.385(2)
C(4)-C(5)	1.393(2)	N(1)-O(1)	1.4255(15)
C(5)-C(6)	1.389(2)	S(1)-O(3)	1.4236(11)
C(6)-C(7)	1.391(2)	S(1)-O(2)	1.4262(11)
C(7)-C(8)	1.390(2)	S(1)-O(1)	1.6366(10)
F(1)-C(1)-F(3)	107.59(11)	C(10)-C(9)-C(14)	121.12(14)
F(1)-C(1)-F(2)	107.71(12)	C(10)-C(9)-S(1)	119.21(12)
F(3)-C(1)-F(2)	106.93(11)	C(14)-C(9)-S(1)	119.67(12)
F(1)-C(1)-C(2)	113.77(12)	C(11)-C(10)-C(9)	118.81(15)
F(3)-C(1)-C(2)	110.15(12)	C(10)-C(11)-C(12)	121.55(14)
F(2)-C(1)-C(2)	110.40(11)	C(11)-C(12)-C(13)	118.41(14)
N(1)-C(2)-C(3)	128.74(13)	C(11)-C(12)-C(15)	120.86(14)
N(1)-C(2)-C(1)	113.77(12)	C(13)-C(12)-C(15)	120.73(15)
C(3)-C(2)-C(1)	117.47(12)	C(14)-C(13)-C(12)	121.20(15)
C(4)-C(3)-C(8)	120.40(13)	C(13)-C(14)-C(9)	118.91(14)
C(4)-C(3)-C(2)	120.34(13)	C(2)-N(1)-O(1)	109.70(11)
C(8)-C(3)-C(2)	119.26(13)	O(3)-S(1)-O(2)	121.34(7)
C(5)-C(4)-C(3)	119.49(14)	O(3)-S(1)-O(1)	108.99(6)
C(6)-C(5)-C(4)	120.16(14)	O(2)-S(1)-O(1)	100.67(6)
C(5)-C(6)-C(7)	120.18(13)	O(3)-S(1)-C(9)	109.99(7)
C(8)-C(7)-C(6)	120.05(14)	O(2)-S(1)-C(9)	110.58(7)
C(7)-C(8)-C(3)	119.67(14)	O(1)-S(1)-C(9)	103.41(6)
		N(1)-O(1)-S(1)	111.47(8)

Tabelle 25: Torsionswinkel [°].

F(1)-C(1)-C(2)-N(1)	3.29(18)	S(1)-C(9)-C(10)-C(11)	-179.50(11)
F(3)-C(1)-C(2)-N(1)	124.19(13)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.9(2)
F(2)-C(1)-C(2)-N(1)	-117.94(13)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.9(2)
F(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-175.73(12)	C(10)-C(11)-C(12)-C(15)	178.84(14)
F(3)-C(1)-C(2)-C(3)	-54.84(16)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.1(2)
F(2)-C(1)-C(2)-C(3)	63.03(16)	C(15)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.60(14)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	109.29(18)	C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	0.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-71.85(17)	C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-0.6(2)
N(1)-C(2)-C(3)-C(8)	-71.5(2)	S(1)-C(9)-C(14)-C(13)	178.77(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	107.39(16)	C(3)-C(2)-N(1)-O(1)	-0.8(2)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	1.6(2)	C(1)-C(2)-N(1)-O(1)	-179.70(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.21(13)	C(10)-C(9)-S(1)-O(3)	-140.12(12)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.1(2)	C(14)-C(9)-S(1)-O(3)	40.53(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.5(2)	C(10)-C(9)-S(1)-O(2)	-3.42(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.6(2)	C(14)-C(9)-S(1)-O(2)	177.22(11)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	-0.2(2)	C(10)-C(9)-S(1)-O(1)	103.60(12)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	-1.4(2)	C(14)-C(9)-S(1)-O(1)	-75.75(13)
C(2)-C(3)-C(8)-C(7)	179.36(13)	C(2)-N(1)-O(1)-S(1)	179.11(10)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.2(2)	O(3)-S(1)-O(1)-N(1)	-39.68(10)
		O(2)-S(1)-O(1)-N(1)	-168.33(9)
		C(9)-S(1)-O(1)-N(1)	77.30(10)

## 8 Computerchemischer Anhang

### 8.1 Carbenstrukturen berechnet für Abbildung 19



#### 212 Singulett Gasphase

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C11H10F3N1O1\ALEX\08-Nov-2
011\0\#\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\Kano
hcarbensingulettciskonformatiosanalyse\0,1\C,1.1789126084,-0.04962540
76,-0.4609377637\C,0.1987674564,-1.052429188,-0.5316954324\C,-1.128906
0935,-0.747611365,-0.3248415257\C,-1.5334436165,0.5889033939,-0.047635
0581\C,-0.5224907697,1.5848058995,-0.015120237\C,0.8074297822,1.273999
7167,-0.2171045907\H,0.4780781922,-2.0678578279,-0.7778584643\H,-1.870
5684013,-1.5279290656,-0.3866745367\H,-0.8400875526,2.5991131975,0.178
0217318\H,1.5777081768,2.0305926006,-0.2055311953\C,2.6476382242,-0.32
33584889,-0.6851546725\C,-2.8549474261,1.0594655932,0.1881977346\C,-3.
9267130285,0.0112637226,0.2284598242\C,4.4821370834,-1.9574714296,-0.5
226823634\H,4.7049488785,-2.6913695545,0.251505638\H,5.081043032,-1.06
95298565,-0.3285530171\C,4.8081506119,-2.5141522915,-1.9072235734\H,5.
8612161726,-2.7919918056,-1.963022082\H,4.2101288842,-3.3986706508,-2.
1283099531\H,4.6126620493,-1.7635170367,-2.6712649592\N,3.0800315237,-
1.5739937735,-0.3791782623\H,2.4454666357,-2.215567526,0.0610176954\O,
3.3847034445,0.5510486388,-1.1113264034\F,-3.6761743367,-1.0062030524,
1.1024899456\F,-4.0933801894,-0.5341123913,-1.0082452107\F,-5.12077974
16,0.5080358787,0.5889865914\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-8
54.8535527\RMSD=9.018e-09\RMSF=7.011e-06\Dipole=1.8460462,-1.5824435,0
.1590375\Quadrupole=-8.0680633,6.5481416,1.5199218,-4.4955207,4.945581
7,0.6442742\PG=C01 [X(C11H10F3N1O1)]\@
```

#### 212 Triplett Gasphase

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C11H10F3N1O1(3)\ALEX\14-No
v-2011\0\#\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\K
```

```

anohcarbentriplettciskonformatiosanalyse\\0,3\C,-1.2863493693,0.471850
5765,-0.0570924101\C,-0.5128502307,-0.6966763376,-0.0086475069\C,0.863
604808,-0.6406150729,0.0265821883\C,1.5341165345,0.6175557973,0.011633
6595\C,0.7360661902,1.7955723943,-0.0181882934\C,-0.6365244718,1.71412
84499,-0.04361612\H,-0.9891366842,-1.6668606364,0.0385877342\H,1.44426
35296,-1.5492958895,0.0794580208\H,1.227653632,2.7578229409,-0.0184739
493\H,-1.2479326001,2.6045308219,-0.050458412\C,-2.7876655321,0.479757
2841,-0.0848701771\C,2.917378806,0.6979464083,0.034364845\C,4.03447690
96,-0.2535527106,0.0169507236\C,-4.8524706594,-0.7579863361,-0.5970390
289\H,-5.0820630271,-1.4904845326,-1.3707283146\H,-5.2224046385,0.2109
703138,-0.9297522438\C,-5.5201375557,-1.1399769129,0.7225919948\H,-6.6
014481679,-1.204730444,0.5945357403\H,-5.1595772991,-2.1043093169,1.08
19102432\H,-5.3104997965,-0.3868928273,1.4801523654\N,-3.3990175637,-0
.6665216702,-0.4944898848\H,-2.8418713626,-1.3993963349,-0.8934491074\
O,-3.4203137131,1.473178827,0.2444193162\F,4.1365103399,-0.9022834139,
-1.1682124379\F,3.8992017649,-1.2170234908,0.9651028212\F,5.2070711574
,0.3625951126,0.2370272337\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-854
.8627306\S2=2.037971\S2-1=0.\S2A=2.000667\RMSE=2.790e-09\RMSF=3.297e-0
6\Dipole=-0.7265468,-0.871278,-0.4777197\Quadrupole=-4.7667399,4.42004
09,0.346699,10.2035125,3.5463255,0.3351056\PG=C01 [X(C11H10F3N1O1)]\\@

```

## 212 Singulett Cyclohexan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C11H10F3N1O1\ALEX\16-Nov-2
011\0\\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexa
ne) geom=connectivity\\KanothcarbensingulettciskonformatiosanalyseCyclo
hexan\\0,1\C,-1.2464581925,0.5409154467,-0.0435442991\C,-0.4838533879,
-0.6352119391,0.0429068304\C,0.8919296204,-0.5752168228,0.0470665787\C
,1.567166078,0.6756907368,-0.0538010729\C,0.7662420136,1.8464341515,-0
.1378636116\C,-0.6118648299,1.7832626728,-0.1132076926\H,-0.9732827541
,-1.5940430495,0.1425466013\H,1.4620775327,-1.48699572,0.1260219897\H,
1.2816803457,2.7925630891,-0.2149080489\H,-1.2206985315,2.6740113033,-
0.1489608486\C,-2.7573390838,0.5368915523,-0.0202344695\C,2.9685806131
,0.8948958385,-0.0849844389\C,3.8297198919,-0.3222989693,0.0712460373\
C,-4.8176600592,-0.691586135,-0.5788027456\H,-5.0620764406,-1.27913856
67,-1.4629000713\H,-5.223484159,0.3087520251,-0.7161141612\C,-5.409949
0071,-1.3301926652,0.6758797682\H,-6.4932174882,-1.4100053121,0.580199
2861\H,-5.0072951326,-2.3305186144,0.8369124747\H,-5.1888912764,-0.722
5776279,1.552057328\N,-3.3632354816,-0.5657384995,-0.5214326011\H,-2.8
022662116,-1.2803474299,-0.9499119173\O,-3.3705073825,1.4959519251,0.4
268357894\F,3.6785754328,-1.1661420792,-0.9873782123\F,3.5751465502,-1

```

```
.0290781527,1.208396091\F,5.1410423401,-0.0209741578,0.122274416\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-854.8589711\RMSD=9.092e-09\RMSF=3.700e-06\Dipole=-2.3402624,-1.3539202,-0.6359061\Quadrupole=-8.0472264,5.0450697,3.0021567,7.2713848,4.811297,0.0443006\PG=C01 [X(C11H10F3N1O1)]\\@
```

## 212 Triplett Cyclohexan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C11H10F3N1O1(3)\ALEX\15-Nov-2011\0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane) geom=connectivity\\KanoHcarbentriplettciskonformatiosanalyseCyclohexan\\0,3\C,1.3295558598,0.4801684352,0.0529976092\C,0.5671969688,-0.69514467,-0.0113713803\C,-0.8097020932,-0.6509544407,-0.0462520604\C,-1.491865058,0.6007028044,-0.0139218845\C,-0.705544817,1.7860672962,0.0327175482\C,0.6678814379,1.7164173321,0.0570231807\H,1.0512164454,-1.6605990169,-0.0693835264\H,-1.3804432455,-1.5650881297,-0.1108621702\H,-1.2053664786,2.7438494249,0.0471231324\H,1.2679119826,2.61411071,0.0777545877\C,2.8310569366,0.499092849,0.08152772\C,-2.8757511073,0.6694145994,-0.0354109852\C,-3.9866862556,-0.2870683141,-0.0321241493\C,4.9036809437,-0.7354083066,0.5781952324\H,5.1357897161,-1.464408833,1.3538087789\H,5.2781273293,0.2335615261,0.9046951893\C,5.5620331188,-1.1266792897,-0.7434502151\H,6.6436996736,-1.1937452314,-0.6205394073\H,5.1969787481,-2.0923062166,-1.0944324395\H,5.3508434168,-0.3784270373,-1.505578385\N,3.4497469689,-0.6406445886,0.4860202472\H,2.8968068876,-1.3920916913,0.8561669993\O,3.4553043757,1.5030979242,-0.2420794598\F,-4.0915032471,-0.9525875159,1.1446259633\F,-3.8487225684,-1.2391157617,-0.9919524064\F,-5.163463939,0.326322142,-0.2463797193\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-854.8663204\S2=2.037821\S2-1=0.\S2A=2.000662\RMSD=3.281e-09\RMSF=3.774e-06\Dipole=0.7920871,-1.019984,0.5158592\Quadrupole=-5.0394184,4.5865024,0.452916,-11.5035325,3.7655737,-0.2401294\PG=C01 [X(C11H10F3N1O1)]\\@
```

## 212 Singulett Dichlormethan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C11H10F3N1O1\ALEX\15-Nov-2011\0\\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichloromethane) geom=connectivity\\KanoHcarbensingulettciskonformatiosanalyseDCM\\0,1\C,-1.2469882696,0.545237853,-0.0406762532\C,-0.4873147564,-0.6317336574,0.0622121668\C,0.8878256338,-0.5734242359,0.0642560975\C,1.5663447464,0.676511257,-0.0493258093\C,0.7659647338,1.8489047049,-0.1473178885\C,-0.6109506328,1.7867356655,-0.1278027092\H,-0.9777760119,-1.5884932685,0.1707868702\H,1.4538291976,-1.4866963758,0.1544063046\H,1.
```

2789139934,2.7955323548,-0.2323344513\H,-1.2157260111,2.6791916476,-0.1790795697\C,-2.7578676416,0.5416882424,-0.0113666509\C,2.9643804422,0.890052734,-0.0738936226\C,3.8236851226,-0.3298625725,0.0662845615\C,-4.8197443507,-0.6787369363,-0.5801110151\H,-5.0632573619,-1.2510870388,-1.473576595\H,-5.2327911176,0.3210097081,-0.6974922215\C,-5.4014160512,-1.3473242893,0.6638696744\H,-6.4843835762,-1.4318309894,0.5698583971\H,-4.9910043526,-2.3479494621,0.7995481108\H,-5.1805615449,-0.7589564361,1.5534802323\N,-3.3655612505,-0.5465387439,-0.5277164151\H,-2.8067210267,-1.2651401497,-0.9538596787\O,-3.3646636299,1.4991828062,0.4570991092\F,3.6505691219,-1.2001369446,-0.9661099332\F,3.6040965439,-1.0078406319,1.2262819841\F,5.1411990498,-0.0289922414,0.0708783048\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-854.8658312\RMSD=7.707e-09\RMSF=5.410e-06\Dipole=-2.6680149,-1.6304904,-0.7667035\Quadrupole=-9.3097515,5.6737712,3.6359803,8.0255286,5.5761452,-0.1759226\PG=C01 [X(C11H10F3N1O1)]\@

## 212 Triplett Dichlormethan

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C11H10F3N1O1(3)\ALEX\16-No v-2011\0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichloromethane) geom=connectivity\\KanoHcarbentriplettciskonformatiosanalys eDCM\\0,3\C,1.3326678534,0.5157899481,0.0690047765\C,0.5872342053,-0.6678733557,-0.0338133557\C,-0.790222138,-0.6410775286,-0.0689037725\C,-1.4898588463,0.5992386589,0.0046357334\C,-0.7210478569,1.7937421309,0.094027636\C,0.6534193627,1.7418146372,0.1158617209\H,1.0832228257,-1.624735837,-0.1201416756\H,-1.346159842,-1.5615882951,-0.1637999036\H,-1.233506765,2.7435528141,0.1427397829\H,1.2370054467,2.6487636062,0.1695234497\C,2.8341742202,0.5513281862,0.0930005954\C,-2.8744681556,0.6511418768,-0.0180238606\C,-3.9767927296,-0.3120517713,-0.0577369994\C,4.9173703986,-0.6878221495,0.5553869635\H,5.1636681808,-1.3365093558,1.3949693363\H,5.3093214149,0.3037704627,0.7712597926\C,5.5309537313,-1.2269664763,-0.7358647683\H,6.614251812,-1.3019840546,-0.6348260825\H,5.1405211719,-2.2171690229,-0.9716576483\H,5.3108664809,-0.5618940016,-1.5701610673\N,3.4634982358,-0.5785917703,0.4935646391\H,2.9160175432,-1.3523178144,0.8258374683\O,3.4435421039,1.5692352398,-0.2299273366\F,-4.0965183817,-1.0146607478,1.0967688228\F,-3.8235560921,-1.2346820734,-1.0440310297\F,-5.1568221801,0.3000826932,-0.2687752175\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-854.8709074\S2=2.037636\S2-1=0.\S2A=2.000656\RMSD=5.594e-09\RMSF=7.301e-06\Dipole=0.8532198,-1.2579093,0.5789896\Quadrupole=-5.2006746,4.6020539,0.5986208,-13.3563354,3.9174155,0.0317419\PG=C01 [X(C11H10F3N1O1)]\@

**212 Singulett in Methanol**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C11H10F3N1O1\ALEX\15-Nov-2
011\0\#\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol)
geom=connectivity\KanohcarbensingulettciskonformatiosanalyseMeOH\0,
1\C,-1.2474763367,0.546967817,-0.0383890281\C,-0.4889786446,-0.6301453
434,0.071557199\C,0.8860262874,-0.5726418565,0.0724544984\C,1.56569726
96,0.6766819992,-0.0469024632\C,0.7656806348,1.8495691568,-0.150333194
8\C,-0.610824292,1.7879750467,-0.1326297953\H,-0.9800170085,-1.5859625
539,0.1844161108\H,1.4506454813,-1.4862579744,0.1676105574\H,1.2782059
865,2.7960227972,-0.2392340618\H,-1.214295835,2.6808455054,-0.19046185
52\C,-2.7582384488,0.5435869631,-0.007506391\C,2.9627756004,0.88831639
68,-0.0702774294\C,3.8212358466,-0.3328697402,0.0634641919\C,-4.820199
4138,-0.6737704639,-0.5813630845\H,-5.0637221099,-1.2399325497,-1.4785
301668\H,-5.2359071848,0.3257878147,-0.690604267\C,-5.3973341639,-1.35
41313859,0.6583610022\H,-6.4802522643,-1.4405295087,0.5656759624\H,-4.
9837070943,-2.3546379511,0.7839045369\H,-5.1758234207,-0.7732998722,1.
5529054254\N,-3.3662157086,-0.5391680836,-0.5307927132\H,-2.8077394693
,-1.2575276819,-0.9583545465\O,-3.3632512263,1.499475957,0.4695178403\
F,3.6355129157,-1.2156876294,-0.9554727699\F,3.6177925507,-0.995988568
8,1.2343281063\F,5.1404910483,-0.0333752904,0.0449553361\Version=EM64
L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-854.8678815\RMSD=3.158e-09\RMSF=6.423e-06\D
ipole=-2.7599977,-1.7238815,-0.8150147\Quadrupole=-9.7155574,5.8621354
,3.8534219,8.2382215,5.8454601,-0.2712378\PG=C01 [X(C11H10F3N1O1)]\#@

```

**212 Triplett in Methanol**

```

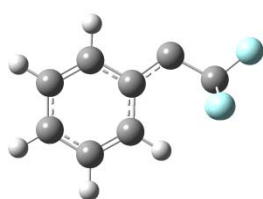
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C11H10F3N1O1(3)\ALEX\16-No
v-2011\0\#\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methan
ol) geom=connectivity\KanohcarbentriplettciskonformatiosanalyseMeOH\
0,3\C,1.3332930341,0.5171114157,0.070266991\C,0.5891284232,-0.66731543
24,-0.0340237151\C,-0.7883794564,-0.6415582894,-0.0694412116\C,-1.4892
947393,0.5979888572,0.0056839315\C,-0.7218913944,1.7932544076,0.097891
0406\C,0.6526536495,1.7423713187,0.1198603901\H,1.085307497,-1.6239639
821,-0.1202971993\H,-1.3427746684,-1.5628841821,-0.1652587663\H,-1.235
0662302,2.7425239037,0.1488640405\H,1.2342988506,2.6503388575,0.176611
3523\C,2.8347659088,0.5537336412,0.0934402542\C,-2.8738942567,0.649318
898,-0.0181350011\C,-3.9770453322,-0.3122711305,-0.0599172299\C,4.9188
817025,-0.684983744,0.5540233447\H,5.1652053851,-1.331128915,1.3953255
73\H,5.3132274167,0.3064558647,0.7659807669\C,5.528876397,-1.231160050
2,-0.7359705287\H,6.6120763962,-1.3084167564,-0.6359242067\H,5.1353807

```

```

307,-2.2214190625,-0.9658254207\H,5.3092022348,-0.5700829261,-1.573715
2508\N,3.4650990976,-0.5735906876,0.4947988203\H,2.9186714134,-1.35083
56368,0.8210445213\O,3.4426994853,1.5735241708,-0.2311631531\F,-4.1022
855735,-1.0137296217,1.0948042685\F,-3.823342824,-1.2363201738,-1.0449
543919\F,-5.1560111473,0.3015752556,-0.2750512195\\Version=EM64L-G09Re
vA.02\State=3-A\HF=-854.872279\S2=2.037597\S2-1=0.\S2A=2.000655\RMSD=8
.075e-09\RMSF=2.854e-06\Dipole=0.860488,-1.3380737,0.6060238\Quadrupol
e=-5.3391491,4.6954489,0.6437002,-13.8776167,4.0511737,0.0519185\PG=C0
1 [X(C11H10F3N1O1)]\\@

```



### 213 Singulett Gasphase

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C8H5F3\ALEX\09-Sep-2011\0\
\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\Title Card
Required\\0,1\C,0.0097385679,0.0768878143,-0.0798709295\C,-0.03857305
93,0.255089264,1.2864787947\C,1.1569454363,0.2417650119,2.0625470614\C
,2.3847127228,0.0398576373,1.3791477366\C,2.428385404,-0.1384410284,0.
0087097744\C,1.2395681224,-0.1192320668,-0.7165323471\H,-0.9003620702,
0.08797063,-0.6634497105\H,-0.9885536546,0.4059884093,1.7744447718\H,3
.2822583223,0.0322491487,1.9803090338\H,3.3713401171,-0.2910733368,-0.
4969878547\H,1.2653903732,-0.2580035326,-1.7896187491\C,1.2778763528,0
.4096978819,3.4690439548\C,-0.00529838,0.6249116622,4.2149761637\F,-0.
6546119497,1.7493775699,3.8010947742\F,-0.859817066,-0.4277863846,4.07
74051649\F,0.1839494011,0.7747456297,5.5365798005\\Version=EM64L-G09Re
vA.02\State=1-A\HF=-607.449149\RMSD=4.288e-09\RMSF=1.042e-05\Dipole=0.
1739519,-0.2965723,-2.1999889\Quadrupole=1.1708476,-2.8982403,1.727392
7,-0.62931,-1.8284534,0.778558\PG=C01 [X(C8H5F3)]\\@

```

### 213 Triplett Gasphase

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C8H5F3(3)\ALEX\09-Sep-2011
\0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\Title C
ard Required\\0,3\C,0.0336372774,0.0015671645,-0.1696033237\C,-0.06010
36832,0.2070103705,1.1920606449\C,1.1164646308,0.2429076896,1.99559415
01\C,2.3713181486,0.0616569465,1.3536179411\C,2.4400519139,-0.14236382
11,-0.0093695855\C,1.2765169486,-0.1741655115,-0.7805895291\H,-0.86831

```



```

17814,-0.0234415486,-0.7661224039\H,-1.0240989131,0.3391842039,1.66044
32458\H,3.2709697309,0.0869878567,1.9517987852\H,3.4035514855,-0.27814
80586,-0.4813305178\H,1.3373842352,-0.3346784765,-1.8478839482\C,1.046
5820803,0.4476840015,3.3679987543\C,-0.0187877322,0.694271105,4.344575
9079\F,-0.6416362014,1.8814281585,4.1393953134\F,-0.9905219149,-0.2537
013531,4.2934655752\F,0.4599324149,0.7078055827,5.6002264303\\Version=
EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-607.4561719\S2=2.035887\S2-1=0.\S2A=2.0
00612\RMSE=4.110e-09\RMSF=1.313e-05\Dipole=0.428,-0.2071891,-1.1287232
\Quadrupole=2.2978249,-3.4016348,1.1038099,-0.2966108,0.5962936,0.6125
855\PG=C01 [X(C8H5F3)]\ \@

```

### 213 Singulett Cyclohexan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C8H5F3\ALEX\02-Nov-2011\0\
\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane) ge
om=connectivity\\BR04singulettcyclohexan\\0,1\C,0.0096168186,0.0774570
579,-0.0793358741\C,-0.0383915918,0.2554202248,1.2861389858\C,1.158418
9233,0.2417008312,2.063375503\C,2.3874880469,0.0391534741,1.3783439236
\C,2.4300474863,-0.1388567262,0.0087196257\C,1.240168722,-0.1190697419
,-0.7159956225\H,-0.9001417151,0.0888294474,-0.6629431658\H,-0.9892358
192,0.4064741302,1.7723229212\H,3.2873776399,0.0305206439,1.9758230821
\H,3.3722674482,-0.2917690752,-0.4977846728\H,1.2655655521,-0.25772794
64,-1.7888609043\C,1.2749242843,0.4092566467,3.4661064793\C,-0.0073476
481,0.6245918753,4.2120964661\F,-0.659500314,1.7499116756,3.8065482607
\F,-0.864821886,-0.426222758,4.0825898115\F,0.1865126926,0.7743345507,
5.5371326204\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-607.452589\RMSE=4
.380e-09\RMSF=5.838e-06\Dipole=0.1884538,-0.3376388,-2.5156054\Quadrup
ole=1.1112247,-3.1914823,2.0802576,-0.6918332,-2.122773,0.8915498\PG=C
01 [X(C8H5F3)]\ \@

```

### 213 Triplett Cyclohexan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C8H5F3(3)\ALEX\02-Nov-2011
\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane)
geom=connectivity\\BR04triplettccyclohexan\\0,3\C,0.0330402872,-0.0007
974941,-0.1712088123\C,-0.0615444306,0.2055273941,1.1903968065\C,1.115
0907548,0.2436507937,1.9941508053\C,2.3710902078,0.0637534823,1.353360
8871\C,2.4404685197,-0.141225402,-0.0096119029\C,1.2769089965,-0.17521
25857,-0.7812540722\H,-0.8684784747,-0.0275181203,-0.7681115021\H,-1.0
265071981,0.3366691135,1.6571640754\H,3.2705445421,0.0907280442,1.9516
758093\H,3.4042143318,-0.2760162572,-0.4811249318\H,1.3384678618,-0.33
64244576,-1.8483316294\C,1.0446915372,0.449080023,3.3663544802\C,-0.01

```

```
68728867,0.694447864,4.3446261311\F,-0.6446368503,1.8811728865,4.14426
20939\F,-0.9893525373,-0.2542889374,4.301493341\F,0.4658239788,0.71045
79631,5.6004358609\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-607.4575111
\S2=2.035654\S2-1=0.\S2A=2.000604\RMSD=9.313e-09\RMSF=1.546e-05\Dipole
=0.4720199,-0.230076,-1.2546606\Quadrupole=2.3686806,-3.6075015,1.2388
209,-0.3091563,0.5703568,0.6667177\PG=C01 [X(C8H5F3)]\\@
```

## 213 Singulett Dichlormethan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C8H5F3\ALEX\09-Sep-2011\0\
\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichloromethane
) geom=connectivity\\Title Card Required\\0,1\C,0.0094584685,0.0781552
773,-0.0790799086\C,-0.0389579022,0.2556579338,1.2853147437\C,1.159375
4285,0.2412676071,2.0642023447\C,2.3901873179,0.0379246374,1.377361048
\C,2.4322045733,-0.1393208422,0.0089140395\C,1.2411251372,-0.118645083
1,-0.7154950891\H,-0.8994145057,0.0898165411,-0.6634535979\H,-0.990965
1495,0.4067206734,1.769223452\H,3.2923830009,0.0278624143,1.9711435984
\H,3.3736524779,-0.29245275,-0.4982961952\H,1.2664228035,-0.2568614305
,-1.7880965698\C,1.2710031291,0.408243508,3.4623150601\C,-0.0097808219
,0.6245454628,4.2089964493\F,-0.6657934848,1.7498635199,3.8126392514\F
,-0.8695349887,-0.4245699981,4.090655027\F,0.1915831559,0.7757968387,5
.5379337866\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-607.4567973\RMSD=5
.808e-09\RMSF=8.781e-06\Dipole=0.180827,-0.3863128,-2.9117582\Quadru
pole=0.9914208,-3.5475177,2.5560969,-0.7663556,-2.5291098,1.0390705\PG=C
01 [X(C8H5F3)]\\@
```

## 213 Triplett Dichlormethan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C8H5F3(3)\ALEX\10-Sep-2011
\0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorometh
ane) geom=connectivity\\Title Card Required\\0,3\C,0.0329399031,-0.001
9041335,-0.173980513\C,-0.0632877131,0.2059806336,1.1874979174\C,1.112
9336212,0.2443695807,1.9925262213\C,2.3703294548,0.0634999619,1.353894
8134\C,2.4410793967,-0.1430124081,-0.0090323306\C,1.2780472935,-0.1774
432927,-0.7821191791\H,-0.8677125001,-0.0288894767,-0.771982695\H,-1.0
295350047,0.3379427809,1.6514749716\H,3.269338626,0.0906551314,1.95276
81475\H,3.405207334,-0.2787093875,-0.479217039\H,1.3409240256,-0.33988
97919,-1.8488174529\C,1.0417197277,0.4509114942,3.3644825248\C,-0.0151
296066,0.6960731909,4.3450996541\F,-0.6399056313,1.8875989062,4.156522
568\F,-0.9945145774,-0.2469404919,4.3036315101\F,0.4705142907,0.703761
6125,5.6015283214\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-607.4590602\
S2=2.03536\S2-1=0.\S2A=2.000595\RMSD=9.229e-09\RMSF=1.737e-05\Dipole=0
```

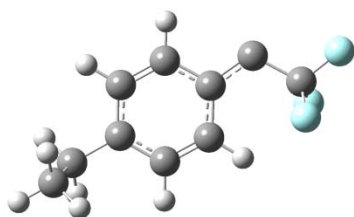
.5196851,-0.2554654,-1.3897116\Quadrupole=2.4480065,-3.861849,1.413842  
5,-0.3388376,0.5356978,0.735899\PG=C01 [X(C8H5F3)]\ \@

### 213 Singulett Methanol

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C8H5F3\ALEX\28-Oct-2011\0\  
\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) geom=  
connectivity\BR04SingulettMethanol\0,1\C,0.0092394543,0.0776843569,-  
0.0789950905\C,-0.0393415007,0.2554784553,1.2850435502\C,1.1595375826,  
0.2416655888,2.0642729778\C,2.3908915959,0.0384832134,1.3768664974\C,2  
.4327850731,-0.1391962421,0.0089085788\C,1.2412549394,-0.1190392047,-0  
.7153382173\H,-0.8993560124,0.0889255845,-0.6636318507\H,-0.9916631693  
,0.406416239,1.7684017547\H,3.2937404487,0.0288144237,1.96960066\H,3.3  
740210508,-0.2922247455,-0.4985176776\H,1.2665839487,-0.2575938841,-1.  
7877971289\C,1.2699413142,0.40886263,3.4609525583\C,-0.010327276,0.624  
4057063,4.2082679036\F,-0.6666762716,1.7504835268,3.8156198976\F,-0.87  
12344429,-0.4235890327,4.0921478097\F,0.1935519053,0.7744276946,5.5384  
752169\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-607.4580101\RMSD=5.723e  
-09\RMSF=5.800e-06\Dipole=0.1725326,-0.4011449,-3.0281332\Quadrupole=0  
.9458595,-3.6489168,2.7030573,-0.7893753,-2.6551258,1.0832746\PG=C01 [  
X(C8H5F3)]\ \@

### 213 Triplett Methanol

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C8H5F3(3)\ALEX\29-Oct-2011  
\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) ge  
om=connectivity\BR04TriplettMethanol\0,3\C,0.0320478209,-0.002390508  
9,-0.1744765533\C,-0.0641849024,0.2046737256,1.1872567197\C,1.11227085  
39,0.2440983962,1.9919502399\C,2.369968952,0.064787528,1.3531643907\C,  
2.4406636843,-0.1410356963,-0.0099772786\C,1.2773721869,-0.176271764,-  
0.7828772488\H,-0.8686454466,-0.0300618426,-0.7723370167\H,-1.03071516  
99,0.3351969673,1.6511373283\H,3.2691575491,0.0925652246,1.951724233\H  
,3.4048340625,-0.275520818,-0.4803665132\H,1.3402124988,-0.3380737269,  
-1.8496684571\C,1.0415212993,0.4499150278,3.3640454874\C,-0.0133580574  
,0.6948454522,4.3460423074\F,-0.6345331324,1.8896723116,4.1638563353\F  
, -0.9967070691,-0.2442243657,4.3022443947\F,0.47304351,0.6958283991,5.  
6025590712\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-607.4594911\S2=2.03  
5268\S2-1=0.\S2A=2.000592\RMSD=5.770e-09\RMSF=1.552e-05\Dipole=0.53155  
86,-0.2615721,-1.4249118\Quadrupole=2.4722673,-3.9394102,1.4671428,-0.  
3384557,0.5230408,0.7507678\PG=C01 [X(C8H5F3)]\ \@



## 214 Singulett Gasphase

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3\ALEX\12-Nov-2011\0
\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\ethylphen
ylcarbensingulett90\\0,1\C,-1.4741011282,-0.9875211569,-0.3635826532\C
,-0.1287291138,-0.740663781,-0.2182128336\C,0.3552107128,0.5890613127,
-0.0385144962\C,-0.6105386114,1.6303435954,-0.0186396024\C,-1.95771554
96,1.3732520539,-0.1670853532\C,-2.4116528512,0.0602926716,-0.34073275
25\H,-1.823848591,-2.0021897718,-0.5051481416\H,0.5698947851,-1.562006
1803,-0.2442437822\H,-0.239968127,2.6366333716,0.1137511118\H,-2.67196
49973,2.1862195891,-0.1555663411\C,-3.8822852152,-0.2338834755,-0.4667
305231\H,-4.3849848356,0.6184658149,-0.9257812584\H,-4.0252184285,-1.0
872755594,-1.1315909546\C,-4.5349490667,-0.5367445389,0.8945270893\H,-
4.4336480805,0.3091206379,1.5741703251\H,-5.5968911687,-0.7454246992,0
.7672043243\H,-4.0733028564,-1.4030977372,1.3679289165\C,1.699621348,1
.0083783802,0.1194584362\C,2.7310101489,-0.0790421855,0.0891464941\F,2
.7404849994,-0.7367292234,-1.1050182545\F,2.5430913661,-1.0053569019,1
.0727773152\F,3.9802972609,0.3870997836,0.261976934\\Version=EM64L-G09
RevA.02\State=1-A\HF=-686.1076382\S2=0.\S2-1=0.\S2A=0.\RMSD=5.432e-09\
RMSF=1.006e-05\Dipole=-2.6309567,-0.3872811,-0.1908833\Quadrupole=-0.2
3065,1.5613667,-1.3307167,-2.0954026,0.0133191,0.1828282\PG=C01 [X(C10
H9F3)]\\@
```

## 214 Triplett Gasphase

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3(3)\ALEX\09-Nov-201
1\0\\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\ethylph
enylcarbentranstriplett\\0,3\C,-0.5479995527,2.2004855853,-0.013939422
\C,0.8193032915,2.0502002449,-0.1065677262\C,1.6445320987,3.1580583625
,-0.4564663743\C,1.0050559545,4.4025242484,-0.7030661211\C,-0.36436060
84,4.5228235682,-0.6031276232\C,-1.1734836854,3.4315050078,-0.25638395
49\H,-1.1542301816,1.3421852195,0.2482044578\H,1.2756245869,1.08926285
6,0.0809369825\H,1.6107568228,5.2550399561,-0.9759310627\H,-0.82655085
38,5.4816218597,-0.8022373349\C,-2.666653548,3.5851060106,-0.113803315
9\H,-3.0201890783,4.3479671355,-0.8101346099\H,-3.155710883,2.65142343
```

```

55,-0.3983601805\C,-3.095834481,3.9655142551,1.3133413536\H,-2.6462201
488,4.9108220794,1.6180516371\H,-4.1795150912,4.0697514535,1.375876545
4\H,-2.7867861257,3.2050122562,2.0307655939\C,3.0227887294,3.032060481
8,-0.5594564621\C,3.9958897315,1.9493418385,-0.3959781003\F,3.77180802
3,0.9202787658,-1.2533316836\F,3.9643812207,1.4101337711,0.8502456011\
F,5.250957819,2.3802377987,-0.6111410498\\Version=EM64L-G09RevA.02\Sta
te=3-A\HF=-686.1124492\S2=2.035722\S2-1=0.\S2A=2.0006\RMSD=4.819e-09\R
MSF=8.195e-06\Dipole=-1.3873738,0.5094311,0.0454378\Quadrupole=-0.1771
421,2.3562023,-2.1790603,1.3319752,-0.3762087,-1.4339983\PG=C01 [X(C10
H9F3)]\@

```

## 214 Singulett Cyclohexan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3\ALEX\12-Nov-2011\0
\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane) g
eom=connectivity\\ethylphenylcarbensingulett90cyclohexane\\0,1\C,-1.47
55813844,-0.9871687816,-0.3630880474\C,-0.1311822972,-0.7410065092,-0.
2186015844\C,0.3549052667,0.5904344414,-0.0415503072\C,-0.6123412516,1
.6332444394,-0.0233310374\C,-1.9585125598,1.3764633523,-0.1696310936\C
,-2.4130345123,0.062402613,-0.3412823205\H,-1.8260931446,-2.001532839,
-0.5026503759\H,0.5652536994,-1.5642457782,-0.2437317306\H,-0.24435144
65,2.6405775883,0.1065267015\H,-2.6726182741,2.1891296488,-0.158536557
7\C,-3.8826201335,-0.2307157117,-0.4665099167\H,-4.3862494655,0.624319
9201,-0.9188752806\H,-4.0264594242,-1.0817525918,-1.1338085326\C,-4.53
05315722,-0.5402130149,0.8961984876\H,-4.4291508777,0.3034309454,1.578
4867098\H,-5.5921710157,-0.7493137877,0.7685070594\H,-4.0669481738,-1.
4084792107,1.3640354\C,1.6963456222,1.0050302371,0.1142486872\C,2.7274
521836,-0.0816077511,0.090964434\F,2.7511381204,-0.7404908359,-1.10193
28962\F,2.5442740265,-1.0094608595,1.0736678902\F,3.9782886142,0.38988
64853,0.2709883112\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-686.1114484
\S2=0.\S2-1=0.\S2A=0.\RMSD=5.955e-09\RMSF=1.072e-05\Dipole=-3.0058501,
-0.4541969,-0.2248924\Quadrupole=-0.152116,1.58162,-1.4295041,-2.38303
,0.0750445,0.1980508\PG=C01 [X(C10H9F3)]\@

```

## 214 Triplett Cyclohexan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3(3)\ALEX\09-Nov-201
1\0\\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane)
geom=connectivity\\ethylphenylcarbentranstriplettcyclohexane\\0,3\C,-
0.5498759624,2.1997531161,-0.0100930779\C,0.8173169978,2.0487511224,-0
.1038584771\C,1.6424993102,3.1557515263,-0.4577890794\C,1.0036252451,4
.4004276561,-0.7070521357\C,-0.3656997636,4.5213926547,-0.605907338\C,

```

```
-1.1749649651,3.4308580301,-0.2554569068\H,-1.1560838297,1.3425617026,
0.2552163741\H,1.2723334471,1.0876047169,0.086208645\H,1.6090882826,5.
2521647009,-0.9827497124\H,-0.8276622326,5.4797686707,-0.8068056901\C,
-2.6677479598,3.5854750872,-0.1120060312\H,-3.020828596,4.3488213651,-
0.8077516135\H,-3.1573924636,2.651750534,-0.3947710933\C,-3.0944413489
,3.9669722634,1.3157371488\H,-2.6439599745,4.9123729715,1.618955318\H,
-4.1779645726,4.0719312373,1.3783433353\H,-2.7856973076,3.2060988091,2
.0329603746\C,3.0205185493,3.0295776432,-0.5620158493\C,3.9964930229,1
.9520076779,-0.3992711932\F,3.779723015,0.9188885348,-1.2553699784\F,3
.9729422149,1.4108675073,0.8474976378\F,5.2513429315,2.3875586626,-0.6
165235072\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-686.1138714\S2=2.035
395\S2-1=0.\S2A=2.000589\RMSE=7.441e-09\RMSF=5.389e-06\Dipole=-1.54860
38,0.5622752,0.048604\Quadrupole=-0.151461,2.4568618,-2.3054008,1.3791
418,-0.3600171,-1.5327419\PG=C01 [X(C10H9F3)]\\@
```

## 214 Singulett Dichlormethan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3\ALEX\12-Nov-2011\0
\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichloromethan
e) geom=connectivity\\ethylphenylcarbensingulett90DCM\\0,1\C,-1.475956
9947,-0.9874925503,-0.3625832742\C,-0.1330793309,-0.7413424485,-0.2181
915862\C,0.354480842,0.5923004049,-0.0416167218\C,-0.6155485687,1.6364
755131,-0.0238929008\C,-1.9599599003,1.3793588049,-0.1700051959\C,-2.4
139749591,0.0635332232,-0.3416388564\H,-1.8266729052,-2.0014727774,-0.
5013548229\H,0.5615184578,-1.5661248068,-0.243000145\H,-0.2522546204,2
.6455723229,0.1055160993\H,-2.6746252403,2.19103162,-0.159026854\C,-3.
8816994611,-0.2294888467,-0.467779976\H,-4.3857910253,0.6266239107,-0.
9166695092\H,-4.0247491626,-1.0810250278,-1.1340776988\C,-4.526496906,
-0.540908837,0.8968762798\H,-4.4258237854,0.3031349607,1.5786666196\H,
-5.5876297045,-0.7505536873,0.7674011626\H,-4.0617453185,-1.4098522374
,1.3621152481\C,1.6924333082,1.0004739848,0.1130776047\C,2.7231435499,
-0.085247497,0.0907381884\F,2.757663757,-0.7454750219,-1.100412879\F,2
.5497837912,-1.0136832106,1.0735638082\F,3.976796177,0.3930942035,0.27
23894093\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-686.1161057\S2=0.\S2-
1=0.\S2A=0.\RMSE=5.007e-09\RMSF=9.625e-06\Dipole=-3.4642559,-0.5624006
,-0.2755733\Quadrupole=-0.043287,1.5837256,-1.5404386,-2.8272675,0.180
6658,0.2007703\PG=C01 [X(C10H9F3)]\\@
```

## 214 Triplett Dichlormethan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3(3)\ALEX\08-Nov-201
1\0\\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorometh
```

```

ane) geom=connectivity\\ethylphenylcarbentranstripletDCM\\0,3\\C,-0.55
78360604,2.1924345148,0.0360074014\\C,0.8093312838,2.0382811229,-0.0550
925812\\C,1.6345823791,3.1344252026,-0.4440345237\\C,0.9945415529,4.3724
967651,-0.727784036\\C,-0.3745318563,4.4967602274,-0.6272859565\\C,-1.18
34597348,3.4164715315,-0.2436404626\\H,-1.1632863638,1.343674347,0.3282
324204\\H,1.2637059801,1.0843757554,0.1678338271\\H,1.5988483374,5.21599
17272,-1.029898852\\H,-0.836425378,5.4489984254,-0.8548643671\\C,-2.6754
461512,3.5757869348,-0.1003895557\\H,-3.0314249976,4.3132062355,-0.8218
154027\\H,-3.1655274874,2.6316002115,-0.3439178177\\C,-3.0943921379,4.01
11444066,1.3144463319\\H,-2.6443172458,4.9686343352,1.5778437787\\H,-4.1
77746155,4.1164829253,1.3778037109\\H,-2.7807465276,3.277817561,2.05778
97803\\C,3.0129598866,3.0147953,-0.5463155178\\C,4.0136274963,1.95754930
92,-0.432442636\\F,4.0330109482,1.1282675923,-1.5085310459\\F,3.81078773
01,1.1560945023,0.6495184281\\F,5.2573085412,2.466067257,-0.3159657738\\
\\Version=EM64L-G09RevA.02\\State=3-A\\HF=-686.1154206\\S2=2.03524\\S2-1=0.
\\S2A=2.000585\\RMSD=6.779e-09\\RMSF=5.345e-06\\Dipole=-1.7336823,0.603449
9,0.0765576\\Quadrupole=-0.1783937,2.5457293,-2.3673357,1.37812,-0.2081
065,-1.8757791\\PG=C01 [X(C10H9F3)]\\@

```

## 214 Singulett Methanol

```

1\\GINC-LINDEL22\\FOpt\\UB3LYP\\6-311G(2d,2p)\\C10H9F3\\ALEX\\12-Nov-2011\\0
\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) geom
=connectivity\\ethylphenylcarbensingulett90MeOH\\0,1\\C,-1.4755867358,-
0.9877754819,-0.3627172262\\C,-0.133249059,-0.7413314252,-0.2180951295\\
C,0.3543599457,0.5929655962,-0.0407098004\\C,-0.6168021304,1.6373338685
,-0.0225704724\\C,-1.9605536957,1.3798503653,-0.1693066072\\C,-2.4140297
527,0.0633908975,-0.3417101232\\H,-1.8261052752,-2.0016466754,-0.501829
6112\\H,0.5610849452,-1.5663079859,-0.2431582995\\H,-0.2553813024,2.6470
912364,0.1075353585\\H,-2.6755985404,2.1910579434,-0.1581601093\\C,-3.88
10503794,-0.2300546521,-0.4685441932\\H,-4.3850951312,0.625649007,-0.91
79591979\\H,-4.0233171747,-1.0828041785,-1.1332775004\\C,-4.5257167342,-
0.5399761978,0.896801511\\H,-4.4253423329,0.3051273249,1.5772974927\\H,-
5.5866925575,-0.7496634897,0.7664886834\\H,-4.0611032333,-1.4086539492,
1.3626259279\\C,1.6913359147,0.9991033209,0.1141320581\\C,2.721869926,-0
.0864445759,0.0901114095\\F,2.7578024069,-0.747069126,-1.1005108997\\F,2
.552341226,-1.0147104451,1.0732996675\\F,3.9766416705,0.3938006223,0.27
03510614\\\\Version=EM64L-G09RevA.02\\State=1-A\\HF=-686.1174517\\S2=0.\\S2-
1=0.\\S2A=0.\\RMSD=4.318e-09\\RMSF=9.144e-06\\Dipole=-3.5970874,-0.5998123
,-0.2925216\\Quadrupole=-0.0071991,1.5777192,-1.5705201,-2.9762405,0.21
45798,0.1977148\\PG=C01 [X(C10H9F3)]\\@

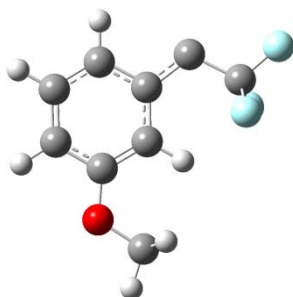
```

**214 Triplett Methanol**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3(3)\ALEX\08-Nov-201
1\0\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) ge
om=connectivity\\ethylphenylcarbentranstriplettMeOH\\0,3\C,-0.55907631
5,2.1922485304,0.0377127409\C,0.8080359764,2.0372573117,-0.0534358459\
C,1.6338460639,3.1327060613,-0.4437651721\C,0.9944346784,4.3710960061,
-0.7284966335\C,-0.3746111384,4.496210102,-0.6278639014\C,-1.184090782
3,3.416520736,-0.2431188673\H,-1.1648875585,1.3441530539,0.3309165819\
H,1.2615756034,1.0831680127,0.1703014935\H,1.5990111279,5.2140916185,-
1.031419251\H,-0.8359747566,5.4484854396,-0.8561131236\C,-2.6759660624
,3.5765634114,-0.1001708624\H,-3.0312498435,4.3145631706,-0.8212333219
\H,-3.1663708738,2.6325562668,-0.3434721544\C,-3.0945917681,4.01191730
69,1.3147908781\H,-2.6440984399,4.969243088,1.5781516676\H,-4.17788914
74,4.1178767068,1.3776607868\H,-2.7817957454,3.2778923565,2.0578305709
\C,3.0121713802,3.0129812251,-0.5461889806\C,4.0147781637,1.9581951552
,-0.4337710273\F,4.0461840718,1.1376841367,-1.5167597994\F,3.807581360
9,1.1464517893,0.6398158084\F,5.2565480447,2.4694947045,-0.3038744371\
\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-686.1158841\S2=2.03514\S2-1=0.
\S2A=2.000582\RMSD=8.957e-09\RMSF=5.695e-06\Dipole=-1.7804614,0.615683
7,0.0770674\Quadrupole=-0.1558444,2.5835592,-2.4277148,1.3833518,-0.18
7596,-1.9218778\PG=C01 [X(C10H9F3)]\@

```

**215 Singulett Gasphase**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1\ALEX\08-Nov-2011\
0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\metameth
oxybrunnersingulettciskonformationstest\\0,1\C,2.4248359543,0.90198922
25,-0.0061658897\C,1.7563496541,2.1150913542,-0.0238705781\C,1.7220015
992,-0.3173197615,0.0191316731\C,0.3702145622,2.1337714323,-0.01302699
37\H,2.3200822305,3.0370201633,-0.0417054849\C,0.3399967575,-0.3090159
738,0.0209770324\C,-0.3712528725,0.92806957,0.0043750228\H,-0.18849823
02,3.0572960964,-0.0198118323\H,-0.2134025302,-1.2315106031,0.03745797
06\C,-1.7818028137,1.1041070572,0.0070892747\C,-2.6015218933,-0.151175

```



```

9237,-0.0079936399\F,-2.3179919703,-0.9736411632,-1.0601218652\F,-2.41
77260871,-0.8652378589,1.1385363358\F,-3.9202516157,0.0930378882,-0.08
85407534\H,3.5057144951,0.8597875092,-0.0096280459\O,2.5012453002,-1.4
28210391,0.0370642467\C,1.8556003461,-2.6980633673,0.0556357295\H,1.23
69449416,-2.8400355892,-0.8327102759\H,2.6529516257,-3.4344129574,0.06
37333546\H,1.2410710265,-2.8162351642,0.9503206088\\Version=EM64L-G09R
evA.02\State=1-A\HF=-722.0085895\RMSD=3.617e-09\RMSF=8.173e-06\Dipole=
2.0214977,-0.3988755,-0.0056216\Quadrupole=-4.1878351,6.0397738,-1.851
9387,2.6691441,-0.0101147,-0.2709902\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\\@

```

## 215 Triplett Gasphase

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1(3)\ALEX\10-Nov-20
11\0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\metam
ethoxybrunnertriplettcciskonformationstest\\0,3\C,2.7096942673,1.067721
2956,-0.0113715803\C,1.972164908,2.2439933169,-0.0185727818\C,2.051919
8391,-0.1744979833,0.0036275724\C,0.588994555,2.2170259355,-0.01160006
93\H,2.4889520374,3.1938492535,-0.0300778629\C,0.669858971,-0.23230790
43,0.010131197\C,-0.0921783058,0.9737701304,0.0021000588\H,0.015556315
4,3.1320379613,-0.0177446547\H,0.1497512945,-1.1755352028,0.0244950701
\C,-1.4805047759,0.9348810055,0.0080511352\C,-2.5039090553,-0.11324885
62,-0.0166442786\F,-2.4733846333,-0.8379081174,-1.1643022502\F,-2.3479
333523,-1.0099085823,0.9938353226\F,-3.7398550367,0.4014079348,0.09573
17568\H,3.7899446626,1.0774925755,-0.016331811\O,2.8684018377,-1.26103
57153,0.0114692103\C,2.2722295678,-2.5518426398,0.0331353973\H,1.65612
62489,-2.7204318757,-0.8528457517\H,3.0962230055,-3.2588115171,0.03914
76148\H,1.6652286493,-2.6945140148,0.9298917052\\Version=EM64L-G09RevA
.02\State=3-A\HF=-722.0151365\S2=2.036309\S2-1=0.\S2A=2.000602\RMSD=4.
561e-09\RMSF=8.271e-06\Dipole=0.9504944,-0.0553397,0.0152659\Quadrupol
e=-3.8630542,6.8095621,-2.9465079,-1.1338212,-0.0261002,-0.1290744\PG=
C01 [X(C9H7F3O1)]\\@

```

## 215 Singulett Cyclohexan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1\ALEX\10-Nov-2011\
0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane)
geom=connectivity\\metamethoxybrunnersingulettccisCyclohexankonformatio
nctest\\0,1\C,-2.6631270689,1.0522767259,-0.0022694835\C,-1.9669838561
,2.2501743374,-0.0022489216\C,-1.9896514716,-0.1848879746,0.0000138915
\C,-0.581488822,2.2361994224,0.0006475349\H,-2.5091903615,3.1847768745
,-0.0037786713\C,-0.608120018,-0.2094724568,0.0013417231\C,0.132787230
2,1.011867488,0.0015759214\H,-0.0046603807,3.1483954845,0.0017643291\H

```

```
, -0.0790973992, -1.1463168765, 0.0027091478\C, 1.5437382754, 1.1524701475,
0.0031446057\C, 2.33385699, -0.1210624589, -0.0010618059\F, 2.097970903, -0
.8774214861, 1.1083475025\F, 2.0786276028, -0.894885153, -1.0944950577\F, 3
.6635024242, 0.0971636389, -0.0160889114\H, -3.7446591677, 1.0371789569, -0
.0037544805\O, -2.7947809122, -1.2753342211, 0.0001670082\C, -2.180276206,
-2.5633478476, 0.0012321138\H, -1.5691280617, -2.7070972329, 0.8939517486\
H, -2.9960475193, -3.278850709, 0.0005029731\H, -1.5670961808, -2.707565659
4, -0.8900171679\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-722.0123657\S2
=0.\S2-1=0.\S2A=0.\RMSD=7.516e-09\RMSF=8.812e-06\Dipole=-2.3173419, -0.
3849526, -0.0035716\Quadrupole=-4.5654487, 6.5673194, -2.0018708, -2.85967
81, -0.0056674, -0.0333108\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\\@
```

## 215 Triplett Cyclohexan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1(3)\ALEX\12-Nov-20
11\0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexan
e) geom=connectivity\\metamethoxybrunnertriplettccisCyclohexankonformat
ionstest\\0,3\C, -2.7116862665, 1.0669188798, -0.0095184016\C, -1.97325648
96, 2.24288116, -0.0128285419\C, -2.0554570038, -0.1767289998, 0.0026687482
\C, -0.5899942629, 2.2145005449, -0.004834575\H, -2.4892244957, 3.193085133
1, -0.0221392111\C, -0.6731515508, -0.2360481128, 0.0102305367\C, 0.0895609
324, 0.9698265307, 0.005948007\H, -0.0158590039, 3.1290581694, -0.008011697
4\H, -0.1555559436, -1.1807002124, 0.022843876\C, 1.477821556, 0.9325782571
, 0.0130342742\C, 2.5077537738, -0.1064838329, -0.0184415095\F, 2.351558817
2, -1.0231353373, 0.9748214067\F, 2.499676375, -0.8130147629, -1.1785502285
\F, 3.7400505707, 0.4157814108, 0.1163535097\H, -3.7919658038, 1.0793205746
, -0.0153644897\O, -2.8725320488, -1.2620027506, 0.0068196043\C, -2.2770368
978, -2.5558664783, 0.0261271776\H, -1.6719448482, -2.6999258873, 0.9234001
689\H, -3.102023996, -3.2613143947, 0.0295903213\H, -1.6609304138, -2.72171
68915, -0.8598069759\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-722.016917
2\S2=2.036191\S2-1=0.\S2A=2.000598\RMSD=5.880e-09\RMSF=6.790e-06\Dipol
e=-1.0451615, -0.0601377, 0.0182678\Quadrupole=-4.1878385, 7.2761928, -3.0
883543, 1.1463557, 0.039593, -0.1142643\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\\@
```

## 215 Singulett Dichlormethan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1\ALEX\10-Nov-2011\
0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorometha
ne) geom=connectivity\\metamethoxybrunnersingulettccisDCMkonformationst
est\\0,1\C, -2.6919096729, 1.07297703, 0.0038296909\C, -1.9847688603, 2.264
9405272, -0.0025299422\C, -2.0314716023, -0.1724493746, 0.0050183493\C, -0.
6006224933, 2.2371450505, -0.0074190794\H, -2.5183224493, 3.20414433, -0.00
```

```

30376553\C,-0.6506497356,-0.2114877289,-0.0011292684\C,0.1030632825,1.
0038975387,-0.007743569\H,-0.0184364885,3.1458412481,-0.0116425709\H,-
0.132905774,-1.1546613362,-0.0004725835\C,1.511157423,1.1273318121,-0.
0142944684\C,2.290671178,-0.1518235525,-0.0190050122\F,2.0633714581,-0.
905139886,1.092785031\F,2.0327228148,-0.9282821186,-1.1083697839\F,3.
6259754273,0.0621194695,-0.0414732791\H,-3.7734463223,1.0707956251,0.0
083363162\O,-2.847804014,-1.2523843092,0.0119005174\C,-2.2482083469,-2.
5502724702,0.0126526878\H,-1.634906373,-2.6978360966,0.9026417853\H,-
3.0729513135,-3.2549651625,0.0180634464\H,-1.642689138,-2.702423596,-0.
8818846122\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-722.0168333\S2=0.\
S2-1=0.\S2A=0.\RMSD=6.039e-09\RMSF=1.806e-06\Dipole=-2.6695995,-0.4131
518,0.0115494\Quadrupole=-4.9156188,7.0519385,-2.1363197,-3.3933891,0.
0168122,-0.0338339\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\ \@

```

## 215 Triplett Dichlormethan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1(3)\ALEX\11-Nov-20
11\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorome
thane) geom=connectivity\\metamethoxybrunnertriplettccisDCMkonformation
stest\\0,3\C,-2.7137464664,1.0670142365,-0.0102894073\C,-1.9738906344,
2.2424328937,-0.0154130594\C,-2.0596957089,-0.1783362753,0.0037811428\
C,-0.5905261435,2.2118559251,-0.0075056445\H,-2.4885105533,3.193209386
6,-0.0260910076\C,-0.6770838705,-0.2401128286,0.0114435879\C,0.0868045
694,0.9653094602,0.005112729\H,-0.0153902549,3.1257239502,-0.012174401
9\H,-0.1623035091,-1.1863374721,0.0259405033\C,1.4750447967,0.92935004
8,0.0123201839\C,2.5118020657,-0.1004955746,-0.0204924324\F,2.35251291
98,-1.0348913244,0.9561165675\F,2.5302880869,-0.7901123411,-1.19143595
86\F,3.7396453629,0.4296198173,0.1399317587\H,-3.794067539,1.082966543
1,-0.0160347627\O,-2.8783073121,-1.2618429421,0.0096657591\C,-2.284685
6056,-2.559586224,0.0302624005\H,-1.6809353723,-2.702830839,0.92792093
01\H,-3.1114396277,-3.2625887457,0.0340330481\H,-1.6693392036,-2.72608
66938,-0.8554079367\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-722.018922
1\S2=2.036045\S2-1=0.\S2A=2.000593\RMSD=3.527e-09\RMSF=4.872e-06\Dipol
e=-1.1269393,-0.0665969,0.0218987\Quadrupole=-4.5871645,7.8326309,-3.2
454665,1.126162,0.0542153,-0.1425439\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\ \@

```

## 215 Singulett Methanol

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1\ALEX\10-Nov-2011\
0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) geo
m=connectivity\\metamethoxybrunnersingulettccisMeOHkonformationstest\\0
,1\C,-2.6616472174,1.0530570997,-0.0017995751\C,-1.9667411577,2.252391

```

```

5621,-0.0018960356\C,-1.9890150559,-0.1861801337,0.0000461485\C,-0.582
766115,2.2382913461,0.0002125895\H,-2.5098819401,3.1859705326,-0.00309
84463\C,-0.6079728624,-0.2118229507,0.0009696994\C,0.1337162117,1.0115
134155,0.0008885489\H,-0.0107104348,3.1533896913,0.0009242694\H,-0.081
3174647,-1.1500716741,0.0022655692\C,1.5391797665,1.1483288943,0.00205
15467\C,2.3328806862,-0.1219331465,-0.0008126892\F,2.1101021934,-0.880
6595465,1.1077515219\F,2.0924612324,-0.8992268936,-1.0930603852\F,3.66
69606927,0.1090864287,-0.0150374413\H,-3.7430946996,1.0407770171,-0.00
28804146\O,-2.7949297192,-1.2733399549,0.0003643737\C,-2.1833962394,-2
.5663884113,0.001080758\H,-1.5735904209,-2.710184937,0.8939015871\H,-3
.0018676858,-3.2782736303,0.0005548092\H,-1.57219377,-2.7104637089,-0.
8907424341\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-722.0180977\S2=0.\S
2-1=0.\S2A=0.\RMSD=9.021e-09\RMSF=2.083e-05\Dipole=-2.7670384,-0.45986
17,-0.0038602\Quadrupole=-4.9214806,7.0869855,-2.165505,-3.7249075,-0.
0044301,-0.0298206\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\ \@

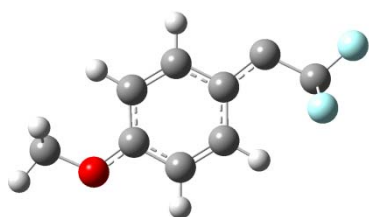
```

## 215 Triplett Methanol

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1(3)\ALEX\11-Nov-20
11\0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol)
geom=connectivity\\metamethoxybrunnertriplettcismethanolkonformationstest\
\0,3\C,-2.7130800539,1.067347172,-0.0064829313\C,-1.975441146,2.244350
7156,-0.0076407323\C,-2.0569095325,-0.1770961098,0.0007021975\C,-0.591
8445695,2.2165681162,-0.0021801994\H,-2.492015362,3.1940741383,-0.0130
847554\C,-0.6740973727,-0.2360122044,0.0057076226\C,0.0872251068,0.971
0665893,0.0038629835\H,-0.0186976731,3.1316681663,-0.0034445194\H,-0.1
568793497,-1.1810161728,0.0125636052\C,1.4756480068,0.9332127236,0.008
2474716\C,2.5033135683,-0.106218479,-0.0078457606\F,2.3946137013,-0.96
80515138,1.0394591818\F,2.4511875966,-0.8780246638,-1.1264340726\F,3.7
413747803,0.4218841193,0.0458032532\H,-3.7934556165,1.0819589573,-0.01
05573318\O,-2.8731936648,-1.2622317337,0.0025810787\C,-2.276449439,-2.
5595480892,0.013102323\H,-1.6706204937,-2.7072143584,0.9084553488\H,-3
.1017279939,-3.2641919805,0.0138347029\H,-1.6627744928,-2.7182643926,-
0.8749654659\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-722.0194598\S2=2.
035906\S2-1=0.\S2A=2.000588\RMSD=5.074e-09\RMSF=1.385e-05\Dipole=-1.13
51338,-0.0600055,0.0100514\Quadrupole=-4.6545331,7.9649796,-3.3104465,
1.109736,0.0243274,-0.0651463\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\ \@

```



## 216 Singulett Gasphase

```
1|1|UNPC-UNK|FOpt|RB3LYP|6-311G(2d,2p)|C9H7F3O1|PCUSER|15-May-2010|0||
# OPT FREQ=NORAMAN B3LYP/6-311G(2D,2P) GEOM=CONNECTIVITY||Title Card R
equired||0,1|C,-1.7356841075,0.038962707,-1.6043584212|C,-1.8104864937
,-0.0835406919,-0.1997159859|C,-0.6684508926,-0.0836067144,0.55129268|
C,0.6231435799,0.0394482679,-0.0579788389|C,0.6499945436,0.1602721859,
-1.4741326959|C,-0.4919516079,0.1617555598,-2.243637954|H,-2.789362922
4,-0.1755687616,0.248895171|H,-0.7416370759,-0.1780932412,1.6233571728
|H,1.6244944344,0.2529462426,-1.9316724424|H,-0.4252296384,0.255858367
7,-3.3159093438|C,-2.9447100995,0.1452354758,-3.665001531|H,-2.4154136
817,-0.6833441436,-4.1360699595|H,-3.9944984065,0.1095965091,-3.935969
5017|H,-2.5142684814,1.093795152,-3.9868172804|O,-2.9134630664,0.02729
49973,-2.239799188|C,1.8830577622,0.0564524556,0.5717995152|C,1.867389
5084,-0.0704347789,2.0634990929|F,1.1858958051,0.9488680996,2.66400865
46|F,3.1010459486,-0.0484933713,2.6006045007|F,1.3052590403,-1.2426877
176,2.4800517913||Version=IA32W-G03RevC.01|State=1-A|HF=-722.0171809|R
MSD=5.076e-009|RMSF=1.856e-005|Dipole=-2.2132533,0.0688171,-2.2826945|
PG=C01 [X(C9H7F3O1)]||@
```

## 216 Triplett Gasphase

```
1|1|UNPC-UNK|FOpt|UB3LYP|6-311G(2d,2p)|C9H7F3O1(3)|PCUSER|23-May-2010|
0||# OPT FREQ=NORAMAN B3LYP/6-311G(2D,2P) GEOM=CONNECTIVITY||Title Car
d Required||0,3|C,-1.7658378409,-0.0027576726,-1.7194336371|C,-1.90841
67853,-0.0204876944,-0.3217798717|C,-0.8076211953,-0.0072128259,0.4965
885448|C,0.5118798189,0.0243936829,-0.0510527802|C,0.6283870181,0.0417
624848,-1.4643354548|C,-0.4846208149,0.02859182,-2.2826627448|H,-2.907
3983184,-0.0441915234,0.0904061855|H,-0.9340210196,-0.0178548139,1.569
0253269|H,1.6150169994,0.0654296008,-1.9047708064|H,-0.3508805985,0.04
23386698,-3.353243653|C,-2.851168274,-0.0010860057,-3.8475311685|H,-3.
8795261699,-0.0165396091,-4.1950774045|H,-2.3596403609,0.9041450244,-4
.2100133451|H,-2.3263625602,-0.8793645771,-4.2291708115|C,1.6360136119
,0.0396598887,0.7613038257|C,1.8938354589,-0.0041519153,2.2003865361|O
```

```
, -2.9217333635, -0.0177352564, -2.4268139322|F, 1.2160341975, 0.9624525239, 2.8771233066|F, 1.5170380287, -1.1815423042, 2.7636198596|F, 3.200480324, 0.1630507475, 2.4724186637||Version=IA32W-G03RevC.01|State=3-A|HF=-722.0164081|S2=2.032783|S2-1=0.|S2A=2.000493|RMSD=8.006e-009|RMSF=4.226e-006|Dipole=-0.8591137, 0.0157945, -1.7266685|PG=C01 [X(C9H7F3O1)]||@
```

## 216 Singulett Cyclohexan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1\ALEX\02-Nov-2011\0\#\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane) geom=connectivity\BR18singulett3cyclohexan\0,1\C,0.1290194929,-0.0761488566,-0.0582072627\C,0.0548130913,-0.1978808689,1.3486494208\C,1.195756528,-0.1980154079,2.0982466676\C,2.4897269828,-0.0755515846,1.488357085\C,2.5146985785,0.0450686929,0.0688870682\C,1.3742604946,0.046281347,-0.6989313269\H,-0.9236766392,-0.2891516209,1.7980236215\H,1.1207811874,-0.2921057302,3.1702246406\H,3.487049665,0.1378817009,-0.3929534423\H,1.4393761624,0.1396342629,-1.7712185419\C,-1.0811093345,0.0307244146,-2.1203539967\H,-0.5535687521,-0.7988984759,-2.5896824365\H,-2.1319149936,-0.0046404084,-2.3854286914\H,-0.6512463112,0.9793591962,-2.4399497163\O,-1.0447184507,-0.08772034,-0.690853525\C,3.7429451894,-0.0590899828,2.1200989288\C,3.728897413,-0.1859670006,3.6102574468\F,3.0563260759,0.833844378,4.2194707282\F,4.9692259873,-0.1667341351,4.1441243256\F,3.1702350327,-1.3565162205,4.0367752666\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-722.0222635\RMSD=3.672e-09\RMSF=2.752e-05\Dipole=-2.5739564,0.077844,-2.6174068\Quadrupole=-4.9079145,-3.3786877,8.2866022,-0.2709423,2.1906219,-0.8596798\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\\@
```

## 216 Triplett Cyclohexan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1(3)\ALEX\02-Nov-2011\0\#\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane) geom=connectivity\BR18triplett3cyclohexan\0,3\C,0.0737018108,-0.0588486766,-0.0942974466\C,-0.0236731694,-0.1721328782,1.3034405494\C,1.1020250358,-0.1842395037,2.0871797723\C,2.4022639489,-0.0825448771,1.5026334575\C,2.473458123,0.0307748572,0.0901146072\C,1.3359049777,0.0426216195,-0.6930448781\H,-1.0075943843,-0.2488492999,1.744451997\H,1.0087424125,-0.2691373873,3.1597638565\H,3.4444678016,0.1089395253,-0.3777662223\H,1.4348529027,0.1302349188,-1.7638454175\C,-1.0776786433,0.0543683064,-2.1865134173\H,-0.5444475621,-0.7833775329,-2.6391120888\H,-2.1160842638,0.0346100408,-2.5014518292\H,-0.6201730464,0.9939243484,-2.5010309131\O,-1.1017340791,-0.0571728458,-0.765316922\C,3.551016251,
```

```
-0.0913739846,2.2794609137\C,3.8597104235,-0.2216969076,3.7009411911\F,
3.1943657537,0.6872499821,4.4661560905\F,5.1741618346,-0.0495537319,3
.9388725171\F,3.5235912725,-1.439422613,4.2049004428\\Version=EM64L-G0
9RevA.02\State=3-A\HF=-722.0185957\S2=2.032227\S2-1=0.\S2A=2.000476\RM
SD=4.909e-09\RMSF=4.860e-06\Dipole=-1.0236166,0.1186169,-1.8929709\Qua
drupole=-1.6270297,-4.0541558,5.6811855,0.1132137,0.3383198,-0.7038168
\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\\@
```

## 216 Singulett Dichlormethan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311g(2d,2p)\C9H7F3O1\ALEX\09-Sep-2011\
0\#\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorometha
ne) geom=connectivity\\Title Card Required\\0,1\C,0.0679123039,-0.0287
170724,-0.1118760638\C,-0.0509263057,-0.0438344908,1.2458685969\C,1.10
7495949,-0.0396013725,2.0992668736\C,2.3777118856,-0.0184651743,1.4452
276278\C,2.5127628604,-0.0030052751,0.0800344136\C,1.3499670252,-0.008
1229689,-0.7145588206\H,-0.7964671729,-0.0318639839,-0.7601257064\H,-1
.0360553046,-0.0592234258,1.685124542\H,3.2531809375,-0.0150283699,2.0
78350575\H,3.491516937,0.012716553,-0.3715570976\C,1.1401962992,-0.053
9238954,3.4965110745\C,-0.1835713468,-0.0765542119,4.1887460329\C,2.59
84124131,0.0268687218,-2.7589035915\H,2.3247632024,0.0341601787,-3.807
5110072\H,3.1626561304,0.925256251,-2.5153199527\H,3.1834355014,-0.862
8499605,-2.5331768047\F,-0.9522850102,1.0171002336,3.9133272416\F,-0.0
60172987,-0.0888811285,5.539231449\F,-0.9266094863,-1.1822290162,3.891
0411875\O,1.3498433284,0.0052085579,-2.0418689997\\Version=EM64L-G09Re
vA.02\State=1-A\HF=-722.0283995\RMSD=8.484e-09\RMSF=2.332e-05\Dipole=1
.219334,0.0568332,-4.1010584\Quadrupole=3.8721407,-3.8220582,-0.050082
5,0.1651639,-7.7370866,-0.1252243\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\\@
```

## 216 Triplett Dichlormethan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311g(2d,2p)\C9H7F3O1(3)\ALEX\09-Sep-20
11\0\#\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorome
thane) geom=connectivity\\Title Card Required\\0,3\C,0.0712478368,0.00
96806369,-0.2056438071\C,-0.086922112,-0.0161303791,1.1568053902\C,1.0
485055994,-0.0424900222,2.024881024\C,2.3323449335,-0.0400012029,1.418
7396226\C,2.4843394919,-0.0135443523,0.0467141614\C,1.3542188121,0.011
5610994,-0.7818920122\H,-0.7875415682,0.0296329423,-0.8619166045\H,-1.
0802970404,-0.0142771646,1.5807092881\H,3.2080810411,-0.0596874773,2.0
515729076\H,3.4781655611,-0.0128453259,-0.3729123173\C,0.9088392759,-0
.066574714,3.4042050033\C,-0.1980183138,-0.1109651476,4.3522997269\C,2
.6611949511,0.0425420322,-2.7861057303\H,2.4451124042,0.0661199992,-3.
```

```
8490880977\H,3.240590384,0.9248072905,-2.5117099969\H,3.2268639874,-0.
8590801267,-2.5484649465\F,-1.104946392,0.8866700621,4.1527703715\F,0.
2344456732,0.0033298478,5.6245141373\F,-0.9121741821,-1.2685099492,4.2
851805596\O,1.3897168168,0.0387721012,-2.13282711\\Version=EM64L-G09Re
vA.02\State=3-A\HF=-722.021095\S2=2.031584\S2-1=0.\S2A=2.000456\RMSD=3
.798e-09\RMSF=1.646e-05\Dipole=1.3366989,0.0479,-1.9941188\Quadrupole=
4.1636566,-4.4366063,0.2729497,-0.0195565,-3.7049132,-0.0092063\PG=C01
[X(C9H7F3O1)]\\@
```

## 216 Singulett Methanol

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1\ALEX\29-Oct-2011\
0\\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) geom
=connectivity\\BR18Singulett3Methanol\\0,1\C,0.1297346017,-0.075054818
5,-0.0599272212\C,0.0564568426,-0.1974561332,1.3504283573\C,1.19525537
33,-0.198039131,2.0983494868\C,2.4932492914,-0.076041265,1.4876167171\
C,2.5152454954,0.0448981174,0.0628137469\C,1.3777355161,0.0471310629,-
0.7026868202\H,-0.9212833926,-0.2887133832,1.8009544294\H,1.1168309803
,-0.2921834897,3.1701054071\H,3.4844087106,0.1371713968,-0.4056908659\
H,1.4412757414,0.1407707367,-1.7746713195\C,-1.0825149574,0.0315512546
,-2.1243053784\H,-0.5563885315,-0.7991081105,-2.5906626218\H,-2.135020
6124,-0.0054450036,-2.3795026678\H,-0.6550392486,0.9806737986,-2.44170
14515\O,-1.0374255787,-0.0860494555,-0.6884037753\C,3.7367053651,-0.06
16451036,2.1219829356\C,3.7227221937,-0.1868809537,3.6102957083\F,3.05
60749067,0.8295135423,4.2310771527\F,4.9720315117,-0.1621862574,4.1417
319548\F,3.1768231911,-1.3585334444,4.0477324857\\Version=EM64L-G09Rev
A.02\State=1-A\HF=-722.0301546\RMSD=8.145e-09\RMSF=2.744e-05\Dipole=-3
.175209,0.0884479,-3.1248872\Quadrupole=-5.833199,-3.8654728,9.6986717
,-0.3337692,2.7697523,-0.9946164\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\\@
```

## 216 Triplett Methanol

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3O1(3)\ALEX\30-Oct-20
11\0\\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) g
eom=connectivity\\BR18Triplett3Methanol\\0,3\C,0.0708746256,-0.0576683
315,-0.0944090385\C,-0.0279384665,-0.1681026114,1.304422816\C,1.097107
2008,-0.1814481333,2.0893975227\C,2.3982136062,-0.0841490823,1.5049159
063\C,2.4710866668,0.0262617478,0.0911166364\C,1.3347616351,0.03952486
4,-0.6928009879\H,-1.0114786121,-0.24167967,1.7470258021\H,1.000372694
1,-0.2641035022,3.1619241182\H,3.4420193732,0.1011799908,-0.3773200458
\H,1.4348567523,0.1248527024,-1.7634576551\C,-1.0760524293,0.055825022
8,-2.1922645976\H,-0.5440153596,-0.783927032,-2.6402728702\H,-2.114334
```

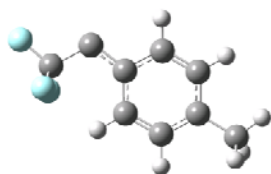


```

3642,0.037803348,-2.5063874677\H,-0.6159349278,0.9937551378,-2.5046039
374\O,-1.1015599916,-0.0541208538,-0.7661794494\C,3.5468307969,-0.0935
283532,2.2814556803\C,3.8629629154,-0.222384151,3.6983801942\F,3.19396
34575,0.6772295346,4.4741396567\F,5.1784537032,-0.0358392865,3.9320155
485\F,3.5466881241,-1.4451079811,4.2084384281\\Version=EM64L-G09RevA.0
2\State=3-A\HF=-722.0217852\S2=2.031415\S2-1=0.\S2A=2.000451\RMSD=3.89
9e-09\RMSF=6.061e-06\Dipole=-1.1495221,0.1369474,-2.1776731\Quadrupole
=-2.0576853,-4.466877,6.5245623,0.103981,0.454456,-0.7683982\PG=C01 [X
(C9H7F3O1)]\\@

```

## 8.2 Carbenstrukturen berechnet für Abbildung 23



### 196 Singulett Gasphase

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3\ALEX\25-Sep-2013\0\
\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\Hcarbenneu
Sgasanti4\\0,1\C,2.8347913627,-0.1157913821,0.0074672161\C,1.855488401
7,-1.124122998,-0.064154859\C,0.5164120427,-0.8149571838,-0.0544032174
\C,0.079104962,0.5406263864,0.0340436279\C,1.0853298872,1.5385412093,0
.1122780639\C,2.4284362578,1.2193260716,0.0966763391\H,2.1697911681,-2
.158081608,-0.1280285741\H,-0.2137453489,-1.6067377033,-0.1109643806\H
,3.1745934225,2.0002355695,0.1569128103\C,4.2906303158,-0.4817070262,-
0.0218636516\H,4.5129174506,-1.25637195,0.7133826326\H,4.5617482754,-0
.8858503562,-1.0000289346\H,4.9275700434,0.3775106299,0.1765482583\C,-
1.2531805572,1.0225386497,0.061745802\C,-2.3272027336,-0.0191276676,-0
.0292547176\F,-2.227906463,-0.8060386722,-1.1402070411\F,-3.5612588851
,0.5121429631,-0.0745115393\F,-2.3070010044,-0.835675162,1.0614360037\
H,0.7513104022,2.56354323,0.1847261614\\Version=EM64L-G09RevA.02\State
=1-A\HF=-646.7820285\S2=0.\S2-1=0.\S2A=0.\RMSD=5.238e-09\RMSF=9.341e-0
6\Dipole=2.5704956,-0.500984,-0.0387464\Quadrupole=2.0982044,0.3595146
,-2.4577191,1.4693596,0.0594294,0.1160258\PG=C01 [X(C9H7F3)]\\@

```

### 196 Triplett Gasphase

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3(3)\ALEX\29-Nov-2012
\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\Hcarben

```

```

neuTgasanti\0,3\C,-2.5940641199,-1.0476954305,0.003077828\C,-1.498072
2084,-1.9177261985,0.0460880785\C,-0.1993577464,-1.4511570523,0.035264
2331\C,0.0645894949,-0.0532519198,-0.0211770797\C,-1.0524527478,0.8249
988448,-0.0669808937\C,-2.3376180063,0.3311247152,-0.05525048\H,-1.672
0728953,-2.9854812635,0.088079511\H,0.6278402691,-2.1448522199,0.06881
42349\H,-3.1697676682,1.0229562467,-0.0931578674\C,-4.0064210728,-1.56
56517873,0.0319776371\H,-4.0371433769,-2.6464107689,-0.0953267035\H,-4
.4919911971,-1.3286502362,0.9818230508\H,-4.6103079764,-1.1138535293,-
0.7565739072\C,1.3619784195,0.4394358976,-0.0330451469\C,2.7059733468,
-0.1434493463,-0.0116017272\F,2.9084247257,-0.9328334895,1.0755592839\
F,3.654662908,0.8087836567,0.0058521853\F,2.945783237,-0.9293173474,-1
.0925721327\H,-0.8764091555,1.8903556685,-0.1134940445\\Version=EM64L-
G09RevA.02\State=3-A\HF=-646.7867327\S2=2.036015\S2-1=0.\S2A=2.000608\
RMSD=7.813e-09\RMSF=3.904e-06\Dipole=-1.4697827,-0.1285146,0.0095321\Q
uadrupole=0.661088,2.4797609,-3.1408489,0.0559505,-0.028287,-0.2587883
\PG=C01 [X(C9H7F3)]\@

```

## 196 Singulett Cyclohexan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3\ALEX\26-Sep-2013\0\
\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane) ge
om=connectivity\HcarbenneuSgasanticyc\0,1\C,2.7878037403,-0.13533115
94,0.0051415058\C,1.797862414,-1.1373355737,0.0186121755\C,0.463033058
3,-0.8152213374,0.0118171517\C,0.0380360336,0.5491166657,-0.0060514574
\C,1.0565833042,1.5408505893,-0.0148131248\C,2.395027809,1.2078879986,
-0.010433865\H,2.1027471005,-2.1755671449,0.0353686802\H,-0.2732917451
,-1.6032671144,0.0228382303\H,3.149227328,1.9829518927,-0.0167235801\C
,4.2382398682,-0.516706803,-0.0038625341\H,4.4508648496,-1.2573946476,
0.7679455496\H,4.5023244972,-0.9724122144,-0.961287729\H,4.8840323999,
0.3447362724,0.1501057165\C,-1.2863644738,1.0402304313,-0.0110720274\C
,-2.3706662713,0.006450051,-0.003547072\F,-2.3066179504,-0.8509278956,
-1.062751811\F,-3.6032916761,0.5509085968,-0.0589891104\F,-2.347367942
,-0.7399344128,1.1363638861\H,0.736511656,2.5726408053,-0.0244915844\\
Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-646.7859113\S2=0.\S2-1=0.\S2A=0
.\RMSD=1.932e-09\RMSF=7.269e-06\Dipole=2.9418184,-0.6178223,-0.0126737
\Quadrupole=2.5836097,0.1598957,-2.7435054,1.6214862,-0.1230553,-0.072
3416\PG=C01 [X(C9H7F3)]\@

```

## 196 Triplett Cyclohexan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3(3)\ALEX\26-Sep-2013
\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane)
geom=connectivity\HcarbenneuTgasanticyc\0,3\C,2.8940424319,-0.13088

```

```

03344,0.0058850508\C,1.9349552865,-1.1514261876,0.0047516518\C,0.58246
24965,-0.876854984,-0.000287497\C,0.1198814894,0.4700530298,-0.0041479
942\C,1.0983929878,1.5020041904,-0.0006764305\C,2.4413939514,1.1983281
379,0.0047900334\H,2.2612099957,-2.1836084817,0.0088001101\H,-0.134835
1627,-1.684460496,-0.0005001291\H,3.1649181817,2.0037572357,0.00966273
9\C,4.3659422019,-0.4406908894,-0.0048986046\H,4.5514113401,-1.4989934
616,0.1696419394\H,4.8138608977,-0.1774046773,-0.9661466085\H,4.895337
8826,0.1291069984,0.7602162701\C,-1.2347422295,0.7715750905,-0.0096333
991\C,-2.4816778781,0.0056311296,-0.000972952\F,-2.5725894565,-0.85291
23379,-1.0514472891\F,-3.5563409231,0.8136658684,-0.0574009057\F,-2.61
66173323,-0.7588216914,1.1144283967\H,0.7708228391,2.5319348608,-0.000
2643817\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-646.7881811\S2=2.03567
1\S2-1=0.\S2A=2.000596\RMSD=5.382e-09\RMSF=4.420e-05\Dipole=1.6441528,
0.0880397,-0.0095786\Quadrupole=0.8924894,2.4865961,-3.3790855,-0.3212
513,-0.0432752,0.0079677\PG=C01 [X(C9H7F3)]\@

```

### 196 Singulett Dichlormethan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3\ALEX\26-Sep-2013\0\
\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichloromethane)
) geom=connectivity\\HcarbenneuSgasantiDCM\\0,1\C,2.7884419749,-0.1338
37831,0.0048657666\C,1.7976427292,-1.1372601445,0.0155260724\C,0.46438
2548,-0.8153516215,0.009099939\C,0.0378495145,0.5512455614,-0.00694359
15\C,1.059374671,1.5442035786,-0.0146640206\C,2.395984831,1.2110918534
,-0.0092420503\H,2.1029977935,-2.1750029884,0.030002353\H,-0.270087452
2,-1.6051821676,0.0183093049\H,3.1507224729,1.9851383396,-0.0142628269
\C,4.2366173393,-0.5153942149,-0.0012884424\H,4.4485848583,-1.24062878
99,0.7853597725\H,4.4932435113,-0.9952661596,-0.9488630834\H,4.8837375
215,0.3482269871,0.1303735705\C,-1.283234397,1.0356690075,-0.012427430
9\C,-2.3668092846,0.0025407521,-0.0024265329\F,-2.3190057743,-0.843658
9528,-1.0701619006\F,-3.6026268794,0.554073474,-0.043617339\F,-2.34723
88721,-0.7564164248,1.128744465\H,0.7441168942,2.5774847412,-0.0242150
253\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-646.7906382\S2=0.\S2-1=0.\
S2A=0.\RMSD=9.412e-09\RMSF=4.076e-06\Dipole=3.4021371,-0.7570195,-0.01
01447\Quadrupole=3.1609349,-0.0827272,-3.0782077,1.859938,-0.1265986,-
0.0443692\PG=C01 [X(C9H7F3)]\@

```

### 196 Triplett Dichlormethan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3(3)\ALEX\26-Sep-2013
\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichloromethane)
) geom=connectivity\\HcarbenneuTgasantiDCM\\0,3\C,2.8956016488,-0.1
313370296,0.0053900683\C,1.9374860553,-1.153478526,0.0013563035\C,0.58

```

```

46138451,-0.8802037021,-0.0034431713\C,0.1207477977,0.4667001958,-0.00
39996129\C,1.0981422665,1.5003769415,0.0026328281\C,2.4415071349,1.197
8960391,0.0077444507\H,2.2648120051,-2.1852018556,0.002936013\H,-0.130
8980339,-1.6894810844,-0.0062005401\H,3.1641478122,2.0038954326,0.0151
01207\C,4.3675032864,-0.4394496981,-0.0058924431\H,4.5539612218,-1.497
609757,0.1673923599\H,4.8136369154,-0.1737691666,-0.9672713796\H,4.895
7947112,0.1320588353,0.758536255\C,-1.2338520327,0.7673020523,-0.00966
29846\C,-2.4822348924,0.0083120793,0.0003808393\F,-2.5737870852,-0.866
1728191,-1.0383464767\F,-3.5546882848,0.8207154553,-0.076005295\F,-2.6
346116674,-0.7406063939,1.1254351099\H,0.7699462961,2.5300560011,0.005
7164685\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-646.7898341\S2=2.03524
2\S2-1=0.\S2A=2.000582\RMSD=6.343e-09\RMSF=4.858e-06\Dipole=1.8305951,
0.0935092,-0.0119498\Quadrupole=1.1121148,2.548359,-3.6604738,-0.31503
76,-0.0416124,0.0280358\PG=C01 [X(C9H7F3)]\ \@

```

## 196 Singulett Methanol

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3\ALEX\27-Sep-2013\0\
\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) geom=
connectivity\HcarbenneuSgasantiMeOH\0,1\C,2.78871401,-0.1327752275,-
0.0032234701\C,1.7977144675,-1.136880007,-0.0086872917\C,0.4649467701,
-0.8151776732,-0.0059797254\C,0.0377675792,0.5521534164,0.0016131993\C
,1.0599654273,1.5456091482,0.0055324385\C,2.3961550914,1.2125927384,0.
0034456687\H,2.1031203398,-2.1746067172,-0.0156219827\H,-0.2689075647,
-1.6056279857,-0.0108168356\H,3.1509271221,1.9864387449,0.0060041826\C
,4.2361723755,-0.5147104463,0.0001261362\H,4.4784855894,-1.0632032663,
0.9131153131\H,4.457343372,-1.1829166813,-0.8338467223\H,4.8853255335,
0.3547845616,-0.0636911293\C,-1.2824875818,1.0344198009,0.0031137751\C
,-2.3655412692,0.0010826557,-0.0029675592\F,-2.3431178696,-0.773111371
8,-1.1235651445\F,-3.602507449,0.5547045861,0.0238273816\F,-2.32543117
86,-0.830475946,1.0759756807\H,0.7460492351,2.5793746701,0.009815085\\
Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-646.7919991\S2=0.\S2-1=0.\S2A=0
.\RMSD=3.011e-09\RMSF=3.125e-06\Dipole=3.5351688,-0.8052605,0.0092289\
Quadrupole=3.3250259,-0.1534347,-3.1715912,1.9217781,0.0678198,0.02690
81\PG=C01 [X(C9H7F3)]\ \@

```

## 196 Triplett Methanol

```

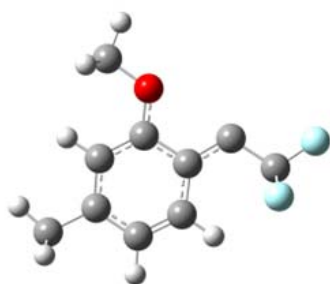
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C9H7F3(3)\ALEX\26-Sep-2013
\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) ge
om=connectivity\HcarbenneuTgasantiMeOH\0,3\C,2.8954391288,-0.1313858
649,0.0060405115\C,1.9368691641,-1.1533716552,0.0057040755\C,0.5840200
549,-0.8795998233,0.000863804\C,0.1207229552,0.4675624508,-0.003570350

```

```

3\C,1.098429487,1.5011446268,-0.0007461219\C,2.4417601605,1.1981782439
,0.0044713206\H,2.2637643444,-2.1851622708,0.0103774861\H,-0.131393433
3,-1.688987594,0.0014185533\H,3.1646640259,2.003871832,0.0087426437\C,
4.3671430503,-0.4399691067,-0.0047478627\H,4.5531364711,-1.4981109585,
0.1686679017\H,4.8132495636,-0.1740458988,-0.9660478201\H,4.8951262077
,0.1322005759,0.7593648228\C,-1.2338991651,0.7683792542,-0.0091071491\
C,-2.481011079,0.0080550368,-0.0015832372\F,-2.5813577434,-0.849823297
7,-1.053627439\F,-3.5554351401,0.820190218,-0.0558822769\F,-2.62424810
04,-0.7601272519,1.1122598713\H,0.7708490478,2.5310044833,-0.000798733
5\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-646.7902879\S2=2.035097\S2-1
=0.\S2A=2.000577\RMSD=9.893e-09\RMSF=2.757e-05\Dipole=1.8782168,0.0972
402,-0.0106628\Quadrupole=1.184343,2.5637659,-3.7481089,-0.3156955,-0.
0527143,0.0056635\PG=C01 [X(C9H7F3)]\@\@

```



### **anti-241** Singulett Gasphase

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1\ALEX\27-Nov-2012
\0\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\othocarb
enneuSgasanti\0,1\C,-2.9351776577,-0.4548103581,0.0150240059\C,-1.524
6193263,-0.4580673273,0.0375092582\C,-0.8349488217,0.7223874171,0.0274
754099\C,-1.4869590772,1.9973023391,-0.0052783766\C,-2.9336804651,1.97
00926398,-0.027907732\C,-3.6217853941,0.75006732,-0.0172687937\H,-0.99
60785802,-1.4017036973,0.0626858234\H,0.2427035595,0.7058124357,0.0450
029096\H,-4.7001494912,0.7327135792,-0.0341395985\C,-3.6800804941,-1.7
592062715,0.0264519723\H,-3.3977012538,-2.3682651665,-0.8343890825\H,-
3.4270909131,-2.3360212749,0.9181080592\H,-4.7580171705,-1.614390305,0
.0057539181\C,-0.8657886157,3.2531831133,-0.0164355605\C,0.626355307,3
.2536361591,0.0066079634\C,-4.9806502804,3.1955577765,-0.0822413164\H,
-5.2269908374,4.2518413888,-0.1049183449\H,-5.3790261912,2.7079686515,
-0.9732670547\H,-5.4072823767,2.7397189614,0.8125032669\O,-3.556019940
7,3.1428992108,-0.0587782742\F,1.136446995,2.6619852896,1.1282654472\F
,1.1455160682,4.4974539952,-0.0083142288\F,1.1720075675,2.6211432734,-
1.0753580813\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-761.3409043\RMSD=
8.751e-09\RMSF=6.254e-06\Dipole=-2.3984238,-2.0288964,-0.0033686\Quadr
upole=4.3177914,-0.5152298,-3.8025616,-3.5174519,0.1918275,-0.1208182\

```

PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\ \@

### **anti-241** Triplett Gasphase

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1(3)\ALEX\28-Nov-2012\0\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\othocarbenneuTgasanti\0,3\C,-2.9678382179,-0.5441827459,-0.0279913923\C,-1.570541277,-0.5677731593,-0.051066533\C,-0.8375623364,0.6014374557,-0.0494436875\C,-1.4771037136,1.8698201801,-0.022777965\C,-2.9101056514,1.8821180455,-0.0000487178\C,-3.6227498674,0.6967552264,-0.0027814266\H,-1.0533918208,-1.5177959854,-0.0715403729\H,0.2414827451,0.5676079075,-0.0733053443\H,-4.7022973497,0.7150188887,0.0150414016\C,-3.7713619994,-1.8170625228,-0.0305229664\H,-3.1259356536,-2.6931679117,-0.0538860434\H,-4.4021495815,-1.8882577851,0.8582126426\H,-4.4339695436,-1.8648176994,-0.8973775857\C,-0.7683970635,3.0581559081,-0.0209923021\C,0.6453388417,3.4323514923,0.0038941269\C,-4.878544784,3.2337808636,0.0484111309\H,-5.0871063914,4.2990016704,0.0647963779\H,-5.3286863014,2.7890447054,-0.8417482891\H,-5.2993064983,2.7673024162,0.9417992021\O,-3.46226849,3.1180529578,0.02372677\F,1.2459363369,3.129184939,1.1834910289\F,0.8096900386,4.7528390598,-0.1930561748\F,1.3678511885,2.7918852429,-0.95574229\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-761.3454268\S2=2.034736\S2-1=0.\S2A=2.000548\RMSD=8.332e-09\RMSF=4.235e-06\Dipole=-1.725641,-0.9165544,-0.0031364\Quadrupole=3.3795005,0.7325147,-4.1120152,-3.3287074,-0.2262041,0.0843252\PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\ \@

### **anti-241** Singulett Cyclohexan

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1\ALEX\28-Sep-2013\0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane) geom=connectivity\othocarbenneuSgasanticyc\0,1\C,-2.4030038541,-1.1582504146,0.0000239028\C,-1.2274681829,-1.9431738929,-0.0001228179\C,-0.0016402023,-1.3430178886,-0.0003692751\C,0.161991872,0.0831859194,-0.0002076843\C,-1.0619177867,0.8618635184,-0.0001245535\C,-2.309300702,0.2252428278,-0.0000121992\H,-1.3104343783,-3.0216215218,-0.0000576246\H,0.885624988,-1.9551508762,-0.0004569803\H,-3.2172462221,0.807165898,0.0000502281\C,-3.7426332008,-1.834540453,0.0002714057\H,-3.8434140159,-2.4786775358,-0.8753549341\H,-3.8437801186,-2.477162356,0.8769812113\H,-4.5620855989,-1.1196320683,-0.0004827539\C,1.3718519342,0.7796916674,0.0005988615\C,2.6142523682,-0.0442841124,0.0000566157\C,-2.0946240081,3.0155192021,-0.0000099125\H,-1.7155473134,4.0315812514,-0.0000295451\H,-2.6965239237,2.8478947445,-0.8933674855\H,-2.6961484212,2.847787042,0.8935795104\O,-0.9328848227,2.1814767645,-0.0003124456\F,2.7262568959,-0.8450523704,1.1022166315\F,3.736650708,0.7106493019,-0.001136

4324\F,2.7255579853,-0.8468616472,-1.1009397228\\Version=EM64L-G09RevA  
 .02\State=1-A\HF=-761.3465992\RMSD=4.833e-09\RMSF=2.672e-05\Dipole=-3.  
 5854653,-0.4472777,-0.0005511\Quadrupole=-0.1875476,4.4498143,-4.26226  
 67,-3.872527,-0.0030046,-0.0037637\PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\\@

### **anti-241** Triplett Cyclohexan

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1(3)\ALEX\28-Sep-2  
 013\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexa  
 ne) geom=connectivity\othocarbenneuTgasanticyc\0,3\C,-2.5935433455,-  
 1.0512715272,0.0036243543\C,-1.5055940111,-1.9303106396,-0.0064074522\  
 C,-0.2088490055,-1.4592497411,-0.0169175758\C,0.0660863624,-0.06472287  
 05,-0.0164849589\C,-1.0564927434,0.8269924165,-0.0068143615\C,-2.34746  
 19088,0.3302311416,0.0030729574\H,-1.6819120709,-2.9975946119,-0.00680  
 77614\H,0.6203214372,-2.1510352326,-0.0298181823\H,-3.1870823108,1.008  
 8605377,0.010863139\C,-4.0095669748,-1.5608528409,0.014126487\H,-4.039  
 7017999,-2.6487417478,0.0102755064\H,-4.5472820636,-1.211498306,0.8980  
 297345\H,-4.5627973163,-1.2048130683,-0.8574189231\C,1.3551269799,0.43  
 77989521,-0.027744713\C,2.7006361542,-0.1298765477,0.0018767712\C,-1.7  
 80185597,3.104977879,0.0021250388\H,-1.2896070572,4.0730604124,-0.0002  
 729462\H,-2.4096775385,3.0136916901,-0.8849516164\H,-2.3952870951,3.01  
 07580316,0.8989278141\O,-0.7321508619,2.140584615,-0.0078811775\F,2.99  
 84525972,-0.7214269631,1.1891229048\F,3.6392242887,0.8125544081,-0.209  
 9338597\F,2.8836628808,-1.0921459874,-0.9448191795\\Version=EM64L-G09R  
 evA.02\State=3-A\HF=-761.3477402\S2=2.034038\S2-1=0.\S2A=2.000527\RMSD  
 =9.797e-09\RMSF=5.011e-05\Dipole=-2.1657215,0.3566472,-0.0029412\Quadr  
 upole=-0.7053879,5.1820622,-4.4766743,-2.2537529,-0.1062141,0.0489813\  
 PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\\@

### **anti-241** Singulett Dichlormethan

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1\ALEX\28-Sep-2013  
 \0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorometh  
 ane) geom=connectivity\othocarbenneuSgasantiDCM\0,1\C,-2.4040108769,  
 -1.1552888356,0.0000404464\C,-1.2260734802,-1.9428598722,-0.0000955843  
 \C,-0.0019613872,-1.3457330792,-0.0003073986\C,0.1635636699,0.08424925  
 76,-0.0001951717\C,-1.0644339301,0.8640391005,-0.0001029993\C,-2.31097  
 89438,0.2277696581,0.000016951\H,-1.311638444,-3.0207796326,-0.0000425  
 909\H,0.8835692318,-1.960377123,-0.0003867541\H,-3.2187029379,0.809409  
 6702,0.0000799582\C,-3.7408693437,-1.8322833152,0.0002543102\H,-3.8372  
 101022,-2.4778197688,-0.8749035828\H,-3.8375636631,-2.4764146642,0.876  
 4212954\H,-4.5611868321,-1.1190407282,-0.0004452569\C,1.3708154501,0.7  
 739354217,0.0003309209\C,2.611715824,-0.0497263485,0.0000356036\C,-2.1

009071712,3.0195566101,-0.0000038772\H,-1.7206356958,4.0348157191,-0.0  
 000245739\H,-2.699922819,2.8492239093,-0.8935270163\H,-2.6996123639,2.  
 8491407815,0.8937109476\O,-0.9352007092,2.1818714198,-0.000253225\F,2.  
 7342721551,-0.8493687973,1.1013455483\F,3.7368434842,0.7114886787,-0.0  
 010659747\F,2.7336628849,-0.851175062,-1.1000879757\\Version=EM64L-G09  
 RevA.02\State=1-A\HF=-761.353847\RMSD=4.545e-09\RMSF=1.774e-05\Dipole=  
 -4.1695123,-0.602787,-0.0003671\Quadrupole=0.2634998,4.5671984,-4.8306  
 982,-4.263087,-0.0025346,-0.0025692\PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\\@

### **anti-241** Triplett Dichlormethan

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1(3)\ALEX\28-Sep-2  
 013\0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorom  
 ethane) geom=connectivity\\othocarbenneuTgasantiDCM\\0,3\C,-2.59483091  
 36,-1.0512399693,0.003874444\C,-1.5069680664,-1.9323462728,-0.00577433  
 87\C,-0.2101086928,-1.4628375553,-0.0161660471\C,0.0654951442,-0.06768  
 35556,-0.0160757956\C,-1.0564188506,0.8257871861,-0.0067644962\C,-2.34  
 81048052,0.3298878905,0.003057769\H,-1.6846475119,-2.9993018087,-0.005  
 8713126\H,0.6178018632,-2.1562925776,-0.0282541147\H,-3.1871629215,1.0  
 089356768,0.0105224803\C,-4.0109604908,-1.559776735,0.0143640226\H,-4.  
 0420446758,-2.6474459692,0.0104269831\H,-4.5474711593,-1.2078940411,0.  
 8978211276\H,-4.563029053,-1.201010346,-0.8566163162\C,1.3547340403,0.  
 4338079242,-0.0274422075\C,2.700249823,-0.1275911519,0.0012892099\C,-1  
 .781573283,3.105762936,0.0014764253\H,-1.2895552624,4.0728062271,-0.00  
 09813495\H,-2.4090900451,3.0124669131,-0.8858063386\H,-2.3950833629,3.  
 0098209648,0.8982123849\O,-0.7308517895,2.1383418021,-0.0081724187\F,3  
 .0048060904,-0.7237023574,1.1864070527\F,3.6369590585,0.8208669758,-0.  
 204880031\F,2.8941738642,-1.0853921566,-0.9488751329\\Version=EM64L-G0  
 9RevA.02\State=3-A\HF=-761.3504787\S2=2.033162\S2-1=0.\S2A=2.000502\RM  
 SD=9.637e-09\RMSF=3.330e-05\Dipole=-2.4568056,0.3671546,-0.0025264\Qua  
 drupole=-0.3886482,5.3387433,-4.9500951,-2.483126,-0.1175889,0.0513087  
 \PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\\@

### **anti-241** Singulett Methanol

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1\ALEX\28-Sep-2013  
 \0\\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) ge  
 om=connectivity\\othocarbenneuSgasantiMeOH\\0,1\C,-2.4042905538,-1.154  
 4644213,0.0000408668\C,-1.2256272185,-1.9428116808,-0.0001124346\C,-0.  
 0019557798,-1.3466591809,-0.0003239826\C,0.16403027,0.0844595964,-0.00  
 02060691\C,-1.065272616,0.8644221078,-0.0001065481\C,-2.3114928837,0.2  
 28521874,0.0000245263\H,-1.3121538623,-3.0205532018,-0.0000720228\H,0.  
 883068555,-1.9620337606,-0.0004167927\H,-3.2191265501,0.8101050149,0.0



```

00097137\C,-3.7403138577,-1.8315166887,0.0002621354\H,-3.8353747528,-2
.4775414297,-0.874702309\H,-3.8357161903,-2.4761351822,0.8762400086\H,
-4.5607277627,-1.1186039006,-0.0004298552\C,1.370407274,0.7724241296,0
.0002795791\C,2.6109565777,-0.0512498209,0.0000511271\C,-2.1026213014,
3.0206037803,-0.0000051586\H,-1.7219215941,4.0356438742,-0.000035264\H
,-2.7008896775,2.8494973558,-0.8935286601\H,-2.7005682348,2.8494260794
,0.8937194559\O,-0.9357497761,2.1818649385,-0.0002560916\F,2.736342677
3,-0.8504451122,1.1010850263\F,3.7367854411,0.7119504048,-0.0010371144
\F,2.7357458167,-0.8522717761,-1.09977356\\Version=EM64L-G09RevA.02\St
ate=1-A\HF=-761.3560177\RMSD=5.316e-09\RMSF=2.137e-05\Dipole=-4.343151
4,-0.6613689,-0.0003503\Quadrupole=0.4356921,4.5618268,-4.9975189,-4.3
874528,-0.0025923,-0.0022606\PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\\@

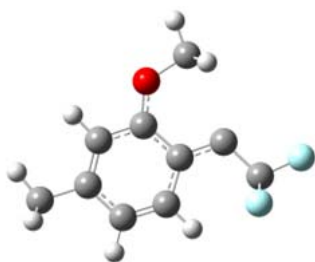
```

### **anti-241 Triplet Methanol**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1(3)\ALEX\28-Sep-2
013\0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol)
geom=connectivity\\othocarbenneuTgasantiMeOH\\0,3\C,-2.5951743902,-1.
0512046321,0.003880139\C,-1.5072996762,-1.9329060794,-0.0057197369\C,-
0.2103943656,-1.4638716162,-0.0161018014\C,0.0653453175,-0.0684733295,
-0.0160546657\C,-1.0564525656,0.8254389487,-0.0067971182\C,-2.34834369
08,0.3298904773,0.0030132065\H,-1.6853292503,-2.9997708517,-0.00575593
14\H,0.6171365299,-2.1578222869,-0.0280233495\H,-3.1873562989,1.008911
9713,0.0104103853\C,-4.0112444084,-1.5595527852,0.0143981859\H,-4.0424
559051,-2.6471715704,0.0106319753\H,-4.5474957112,-1.2067351151,0.8975
764886\H,-4.5630083669,-1.200121517,-0.8564362646\C,1.3546834275,0.432
7182161,-0.0274737884\C,2.7002601121,-0.1271483343,0.0012085232\C,-1.7
819689248,3.1060900465,0.0014309454\H,-1.2896814886,4.0729339906,-0.00
11087743\H,-2.409147295,3.0122867634,-0.8857527989\H,-2.395015352,3.00
97202484,0.8981577246\O,-0.7305098003,2.1378447743,-0.008245032\F,3.00
66300725,-0.7237206023,1.1860491411\F,3.6363352506,0.8228367801,-0.204
1085354\F,2.8968057798,-1.0842034966,-0.9494069182\\Version=EM64L-G09R
evA.02\State=3-A\HF=-761.3512567\S2=2.032916\S2-1=0.\S2A=2.000495\RMSD
=5.837e-09\RMSF=3.824e-05\Dipole=-2.5398683,0.3667236,-0.0022867\Quadr
upole=-0.2626154,5.3585846,-5.0959692,-2.5607569,-0.1207078,0.052648\P
G=C01 [X(C10H9F3O1)]\\@

```



### syn-241 Singulett Gasphase

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1\ALEX\02-Sep-2013
\0\#\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\othocar
benneuSgassyn2\0,1\C,-2.7324127994,-0.7267643413,0.0478577422\C,-1.69
17021592,-1.6946707831,0.0244484423\C,-0.3915934311,-1.3015564678,-0.0
088140212\C,0.0104337054,0.0875094555,-0.0222524327\C,-1.0702677533,1.
0502368822,0.0022524905\C,-2.4090463664,0.6092150383,0.0365407541\H,-1
.9465633786,-2.7461982632,0.0334008855\H,0.3872457088,-2.0462899491,-0
.0263082887\H,-3.1790687554,1.3674053488,0.0537862717\C,-4.1632133615,
-1.1792597872,0.084438337\H,-4.3901446767,-1.7991297073,-0.7853318211\
H,-4.3465634868,-1.7953175586,0.9670979732\H,-4.8548731637,-0.34009803
53,0.0998061761\C,1.3227123076,0.5523241805,-0.0561294817\C,2.40767681
64,-0.4705874255,-0.080593548\C,0.2279280509,3.1512396271,-0.034961710
3\H,-0.1296512918,4.1782418656,-0.0284953938\H,0.8499890062,2.93501195
5,0.8276557125\H,0.8064545781,2.9308864509,-0.9263480686\O,-0.98152130
76,2.3720423717,-0.0031115117\F,2.4022429862,-1.273665801,1.0231458925
\F,3.6371725056,0.0849153544,-0.1129024965\F,2.3471689162,-1.279636330
7,-1.1783794836\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-761.3451373\RM
SD=4.101e-09\RMSF=5.965e-06\Dipole=-2.132778,0.0937542,0.0529623\Quadr
upole=-1.2742291,4.2517583,-2.9775293,3.8721687,-0.0505635,-0.1137681\
PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\@
```

### syn-241 Triplett Gasphase

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1(3)\ALEX\03-Sep-2
013\0\#\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\otho
carbenneuTgassyn2\0,3\C,-2.8057985356,-0.7352812658,0.0271241203\C,-1
.7741556328,-1.6923039979,0.0666160632\C,-0.458266318,-1.3131070203,0.
0194028119\C,-0.0691138702,0.0626239129,-0.0735177313\C,-1.1271728153,
1.0245901169,-0.0969887146\C,-2.4546208835,0.6046631061,-0.0511464597\
H,-2.0215092952,-2.7437976429,0.1342985694\H,0.3214854636,-2.059808624
9,0.0440488446\H,-3.2146285585,1.3735572992,-0.0763876012\C,-4.2475707
241,-1.1623265579,0.081912214\H,-4.4807084268,-1.8605323816,-0.7243796
443\H,-4.470142181,-1.6738685976,1.0209117142\H,-4.9202875838,-0.31098
0639,-0.0040707335\C,1.2739037024,0.3907575134,-0.1658897227\C,2.53685
96226,-0.3425461638,-0.1375151651\C,0.28288761,2.9965192001,0.06463889
```

```

35\H,0.0785233383,4.0640065777,0.0387797606\H,0.6642739469,2.722348242
1,1.0487585934\H,1.0247491914,2.7533200061,-0.6971395423\O,-0.96763337
22,2.3675806811,-0.1996161158\F,2.7259426645,-1.0219560419,1.024385702
8\F,3.5858808922,0.4920702542,-0.2801817752\F,2.6295044152,-1.26967389
64,-1.1272416621\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-761.3415752\S
2=2.031194\S2-1=0.\S2A=2.000465\RMSD=8.956e-09\RMSF=2.799e-06\Dipole=-
1.044366,0.3284433,0.1686399\Quadrupole=-1.342877,4.4076103,-3.0647333
,4.4310154,-0.2073711,0.3929411\PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\\@

```

### **syn-241 Singulett Cyclohexan**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1\ALEX\27-Sep-2013
\0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane)
geom=connectivity\\othocarbenneuSgassyn2cyc\\0,1\C,-2.7316983416,-0.7
292240145,-0.0000023509\C,-1.6881759327,-1.6963007622,0.0000822347\C,-
0.3891075301,-1.3018210422,0.0000853652\C,0.0131586803,0.0890215427,0.
0000102199\C,-1.0718396465,1.0508477536,-0.0000346421\C,-2.4096523073,
0.607372353,-0.0000582559\H,-1.9421145801,-2.7478849656,0.000142161\H,
0.3890558333,-2.0474181915,0.0001448437\H,-3.1817136381,1.3636324124,-
0.0001085159\C,-4.1608569856,-1.1845457955,-0.0000395943\H,-4.36269039
84,-1.8038152626,-0.8763580409\H,-4.362650001,-1.8041430647,0.87605280
82\H,-4.8547868322,-0.3474869053,0.0001251407\C,1.3242100244,0.5514129
32,-0.0000348604\C,2.408275394,-0.4704451822,0.0000077822\C,0.22137466
48,3.1565546812,0.0000200081\H,-0.1392146876,4.1820918686,0.0000443523
\H,0.820721742,2.9412518592,0.8786529737\H,0.8207967888,2.9413175275,-
0.8785771119\O,-0.9855615118,2.3721577445,-0.0000622379\F,2.3843543613
,-1.2777029882,1.1012656297\F,3.6414028323,0.088346539,-0.0002290901\F
,2.3841920718,-1.2781820393,-1.1009088191\\Version=EM64L-G09RevA.02\St
ate=1-A\HF=-761.3480787\RMSD=5.530e-09\RMSF=2.959e-05\Dipole=-2.436028
,0.0819691,0.0000257\Quadrupole=-1.2703069,4.55248,-3.2821732,4.193145
3,0.0003481,-0.0000224\PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\\@

```

### **syn-241 Triplett Cyclohexan**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1(3)\ALEX\28-Sep-2
013\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexa
ne) geom=connectivity\\othocarbenneuTgassyn2cyc\\0,3\C,-2.864232979,-0
.6550481234,0.0013895042\C,-1.8746416847,-1.6556032563,0.0549855756\C,
-0.5433670089,-1.3313789438,0.0473945899\C,-0.0943970937,0.0280879212,
-0.016324601\C,-1.1102465785,1.0345222864,-0.0551663921\C,-2.45519303,
0.6697389792,-0.0497923059\H,-2.1675827243,-2.6963432523,0.1019858632\
H,0.2027567091,-2.1113676606,0.0827931725\H,-3.1824378651,1.4693232652
,-0.0847073925\C,-4.3233246644,-1.0215426344,0.012341872\H,-4.56256324

```

```

51,-1.6997563129,-0.8089784502\H,-4.5910349855,-1.5355517064,0.9380277
69\H,-4.9572648481,-0.1416425171,-0.079551944\C,1.2631845537,0.3003874
888,-0.0671895757\C,2.4926305211,-0.4826249776,-0.0137187261\C,0.38207
60259,2.9432450201,0.1515029872\H,0.2232733343,4.0183808448,0.13654221
62\H,0.7393071315,2.6414973534,1.1362276958\H,1.119722938,2.6780080393
,-0.6066819037\O,-0.8924252255,2.3701726774,-0.1341522165\F,2.62547080
79,-1.1854337868,1.1437331587\F,3.5800344668,0.3094712572,-0.115933851
2\F,2.5799934446,-1.4023129614,-1.0128850455\\Version=EM64L-G09RevA.02
\State=3-A\HF=-761.3433792\S2=2.030675\S2-1=0.\S2A=2.00045\RMSE=7.344e
-09\RMSE=1.029e-05\Dipole=-1.1441022,0.4046141,0.1470637\Quadrupole=-0
.9369635,4.2248394,-3.2878759,5.0549756,-0.0927804,0.5992825\PG=C01 [X
(C10H9F3O1)]\@

```

### **syn-241** Singulett Dichlormethan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1\ALEX\28-Sep-2013
\0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorometh
ane) geom=connectivity\othocarbenneuSgassyn2DCM\0,1\C,-2.731515901,-
0.7278822102,-0.000005118\C,-1.6867755363,-1.6959554497,0.0000811327\C
,-0.3887646041,-1.3020312243,0.0000833374\C,0.015746586,0.090330329,0.
0000057072\C,-1.0722978786,1.0530667299,-0.0000382505\C,-2.4090349778,
0.6089019752,-0.0000629313\H,-1.9412848007,-2.7471785623,0.0001427749\
H,0.3875377382,-2.0496610779,0.0001443038\H,-3.1822938665,1.3638251218
,-0.000113843\C,-4.1591766956,-1.1830560007,-0.0000406467\H,-4.3585845
949,-1.8036813161,-0.8759287139\H,-4.3585505189,-1.8039853475,0.875635
9699\H,-4.853055649,-0.346331946,0.000109541\C,1.3260128887,0.54648194
7,-0.0000466388\C,2.4048840263,-0.4782661009,0.000005149\C,0.216974089
,3.1625050008,0.0000284906\H,-0.1455143294,4.1869028727,0.000062618\H,
0.814607197,2.9500791237,0.8804360422\H,0.8146853945,2.9501631627,-0.8
803453601\O,-0.9870588138,2.3736943454,-0.0000640717\F,2.3886282237,-1
.2862491166,1.1010773916\F,3.6438799214,0.0801430285,-0.000261088\F,2.
3884321018,-1.2867782845,-1.1006857963\\Version=EM64L-G09RevA.02\State
=1-A\HF=-761.3515758\RMSE=3.048e-09\RMSE=2.400e-05\Dipole=-2.8105842,0
.0548098,0.0000378\Quadrupole=-1.2572601,4.8981842,-3.6409241,4.471054
4,0.0003885,0.0000586\PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\@

```

### **syn-241** Triplett Dichlormethan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1(3)\ALEX\28-Sep-2
013\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorom
ethane) geom=connectivity\othocarbenneuTgassyn2DCM\0,3\C,-2.86571703
31,-0.6553478711,0.0016600798\C,-1.8756504788,-1.6564054046,0.05364160
68\C,-0.5444004545,-1.3316817262,0.0470223742\C,-0.0952662382,0.028308

```

```

8763,-0.0137974081\C,-1.1112532169,1.0351952417,-0.0515143887\C,-2.456
5489619,0.6697481957,-0.0471085172\H,-2.1685271015,-2.6971121412,0.098
8202607\H,0.2007533654,-2.1127513373,0.0817800846\H,-3.1852350248,1.46
81687413,-0.0804516974\C,-4.3244884706,-1.0219405615,0.0114627477\H,-4
.5628963337,-1.6964647097,-0.8130232631\H,-4.5900854373,-1.5421127132,
0.9341752825\H,-4.9583221297,-0.1415948971,-0.0749352371\C,1.262259393
7,0.301212385,-0.0626447271\C,2.4905725955,-0.4797786244,-0.010400573\
C,0.385864565,2.9435790303,0.147356454\H,0.2275511357,4.0185189264,0.1
344891154\H,0.7504996923,2.6407939693,1.1286034725\H,1.1146008875,2.67
85636996,-0.6191294334\O,-0.893350872,2.3703893618,-0.1273440165\F,2.6
263031351,-1.1888303343,1.1447149827\F,3.5797523439,0.3117709495,-0.10
86836424\F,2.583322639,-1.3980000563,-1.012851557\\Version=EM64L-G09Re
vA.02\State=3-A\HF=-761.3454084\S2=2.030172\S2-1=0.\S2A=2.000435\RMSD=
7.465e-09\RMSF=6.464e-06\Dipole=-1.2508124,0.436375,0.1588325\Quadru
pole=-0.8676619,4.4357188,-3.5680569,5.5448858,-0.0972732,0.6206177\PG=C
01 [X(C10H9F3O1)]\\@

```

### syn-241 Singulett Methanol

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1\ALEX\28-Sep-2013
\0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) ge
om=connectivity\othocarbenneuSgassyn2MeOH\0,1\C,-2.7313479429,-0.727
5781303,-0.0000036135\C,-1.686283115,-1.6959825527,0.000087444\C,-0.38
85551093,-1.3022543797,0.000091241\C,0.0166809455,0.0905765141,0.00000
91999\C,-1.0722992262,1.0535922145,-0.0000357672\C,-2.4086496554,0.609
2368554,-0.0000609407\H,-1.9409647918,-2.747096683,0.0001510801\H,0.38
71509192,-2.0505333448,0.0001558497\H,-3.1823254737,1.3636481444,-0.00
01118535\C,-4.1586804078,-1.182336328,-0.0000445198\H,-4.3575024926,-1
.8033588625,-0.8757826045\H,-4.3574842448,-1.8036373624,0.8754964275\H
,-4.8522200507,-0.3454080278,0.0000863112\C,1.3267985678,0.5447828215,
-0.0000474686\C,2.4041661544,-0.4809613941,-0.0000006812\C,0.215252898
1,3.1644651062,0.0000294958\H,-0.1480820746,4.1884232634,0.0000681541\
H,0.8124080849,2.9532200657,0.8810471151\H,0.8124799075,2.9533103329,-
0.8809601967\O,-0.9875614335,2.3740611533,-0.0000616398\F,2.3899650617
,-1.2890957624,1.1009891501\F,3.6447581086,0.0775682638,-0.000258265\F
,2.3897753707,-1.2896049073,-1.100623918\\Version=EM64L-G09RevA.02\Sta
te=1-A\HF=-761.3525773\RMSD=3.437e-09\RMSF=2.907e-05\Dipole=-2.9216325
,0.0431922,0.0000476\Quadrupole=-1.2539022,4.9970519,-3.7431497,4.5203
745,0.0004211,0.0000571\PG=C01 [X(C10H9F3O1)]\\@

```

### syn-241 Triplett Methanol

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H9F3O1(3)\ALEX\28-Sep-2

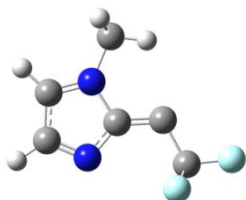
```

```

013\0\#\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol)
geom=connectivity\othocarbenneutgassyn2MeOH\0,3\C,-2.8660369984,-0.
65537164,0.0016390182\C,-1.875878301,-1.6565627658,0.0539535427\C,-0.5
44596288,-1.3317406488,0.047492217\C,-0.095380952,0.0283421397,-0.0135
030056\C,-1.111378574,1.0353628275,-0.0516027073\C,-2.456787776,0.6698
160987,-0.0473143834\H,-2.1687423995,-2.6972283488,0.0993817554\H,0.20
02584621,-2.1131117592,0.0827207789\H,-3.1858763316,1.467921736,-0.080
7059454\C,-4.3247218756,-1.0219557082,0.0113352997\H,-4.5631081205,-1.
695233213,-0.8141504173\H,-4.5895292419,-1.5441706412,0.9330730814\H,-
4.9584906792,-0.1414472539,-0.0731469265\C,1.2621093049,0.3013983369,-
0.0622960215\C,2.4901587767,-0.4791022464,-0.0103485329\C,0.3865843553
,2.9437030586,0.1471729943\H,0.2284059586,4.0185849288,0.134297196\H,0
.7506767513,2.640752906,1.1284435137\H,1.1149442802,2.6786321005,-0.61
95575456\O,-0.8931925809,2.3703523596,-0.1277896006\F,2.6267481828,-1.
1893625533,1.1443677656\F,3.5798067494,0.3120268366,-0.1082672344\F,2.
5837652972,-1.3973775503,-1.0133528426\Version=EM64L-G09RevA.02\State
=3-A\HF=-761.3459625\S2=2.030061\S2-1=0.\S2A=2.000432\RMSD=9.647e-09\R
MSF=8.258e-06\Dipole=-1.2759565,0.4433173,0.1654631\Quadrupole=-0.8372
741,4.487734,-3.6504599,5.6842823,-0.1001798,0.6316141\PG=C01 [X(C10H9
F3O1)]\@\@

```

### 8.3 Carbenstrukturen berechnet für Abbildung 31



#### 256 Singulett Gasphase

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C6H5F3N2\ALEX\21-May-2013\
0\#\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\MethylIm
idazolSingulettGasAnti2\0,1\C,0.5771112851,-0.0223254385,0.0009279399
\C,1.9984339184,-1.6536235529,0.0016688408\C,2.7553452912,-0.455238723
8,0.0021395811\N,1.888230616,0.5405619479,0.0016405028\H,2.3888031087,
-2.6590559051,0.0018311211\H,3.8216926726,-0.3011324285,0.0027362516\N
,0.7098476827,-1.3885589658,0.0009625959\C,-0.5102047277,0.8059250799,
0.0001135746\C,-1.8378848136,0.1258582592,-0.0010165484\F,-2.860319397
9,1.0099811259,0.0013271377\F,-2.0166811434,-0.6429642799,-1.102258262
6\F,-2.0174916556,-0.6491768904,1.0957315983\C,2.1834312919,1.96908866
52,0.0018664918\H,2.7509797428,2.2299869093,0.8927759976\H,2.753680901

```

2,2.229710797,-0.8873621275\H,1.2261430977,2.4825587004,0.0004868152\\\n  
Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-640.7593867\RMSD=7.472e-09\RMSF  
=2.639e-05\Dipole=3.0483076,0.2656148,0.0024226\Quadrupole=5.1492621,-  
1.7870105,-3.3622516,1.2768462,0.0062149,0.0027773\PG=C01 [X(C6H5F3N2)  
]\@

## 256 Triplett Gasphase

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C6H5F3N2(3)\ALEX\21-May-20  
13\0\#\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\Methy  
lImidazolTripletGasAnti2\0,3\C,-0.7118521527,-0.1738397763,-0.030133  
8909\C,-2.1687977966,-1.7506494916,0.0586715646\C,-2.8814387053,-0.573  
8517329,-0.100017438\N,-1.9571022339,0.4264436123,-0.1605298777\H,-2.5  
674095245,-2.7484263398,0.1380707768\H,-3.9365662002,-0.380195481,-0.1  
755960564\N,-0.8430890455,-1.5146872161,0.1022043552\C,0.4709253932,0.  
5278051369,-0.0336204567\C,1.8978697149,0.2034270688,0.0421741829\F,2.  
6312985492,1.3369887601,0.086290181\F,2.20871893,-0.5179900388,1.13951  
22441\F,2.3291894906,-0.5051687268,-1.0244423123\C,-2.2060287733,1.850  
8857666,-0.2923684582\H,-3.2376991369,2.0054353102,-0.5959695838\H,-2.  
030667658,2.3661584984,0.6519658476\H,-1.548837231,2.2731403299,-1.050  
4076683\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-640.7467388\S2=2.02346  
9\S2-1=0.\S2A=2.000198\RMSD=7.164e-09\RMSF=3.583e-06\Dipole=-2.062997,  
1.0122063,-0.1934753\Quadrupole=3.5965979,-0.3772892,-3.2193087,-1.584  
784,0.5348009,-0.3823197\PG=C01 [X(C6H5F3N2)]\@

## 256 Singulett Dichlormethan

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C6H5F3N2\ALEX\22-May-2013\  
0\#\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorometha  
ne) geom=connectivity\MethylImidazolSingulettGasAnti2DCM\0,1\C,-0.56  
86001159,-0.0057978301,-0.0065918327\C,-1.9814598596,-1.6489762522,-0.  
0127656776\C,-2.7453921102,-0.4458109296,-0.0044251874\N,-1.8871452805  
,0.548426931,0.0001742946\H,-2.3765461025,-2.6522393872,-0.0168286132\  
H,-3.8125046137,-0.3003662556,-0.0020679629\N,-0.6985182075,-1.3820331  
795,-0.0146897946\C,0.5215766563,0.8040823466,0.0007565026\C,1.8357040  
595,0.1082233166,-0.0006153403\F,2.8758961752,0.9829987666,-0.05807941  
76\F,2.0394017997,-0.6146701534,1.1317769491\F,2.0184415978,-0.7223757  
452,-1.0605904749\C,-2.2032398572,1.9748060598,0.0092168391\H,-2.76532  
13844,2.2290712532,-0.8856657111\H,-2.7894815077,2.2117517974,0.893168  
8171\H,-1.2597722493,2.5084912616,0.0264106099\Version=EM64L-G09RevA.  
02\State=1-A\HF=-640.773186\RMSD=3.710e-09\RMSF=1.493e-05\Dipole=-4.07  
56305,0.2232032,-0.0054161\Quadrupole=7.1976125,-2.6923899,-4.5052226,

-1.5190177,0.0033133,-0.0272957\PG=C01 [X(C6H5F3N2)]\ \@

## 256 Triplett Dichlormethan

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C6H5F3N2(3)\ALEX\22-May-2013\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichloromethane) geom=connectivity\MethylImidazolTripletGasAnti2DCM\0,3\C,0.6945660718,-0.0973371427,0.0102493521\C,2.2560355949,-1.5750888755,0.062928989\C,2.8846537083,-0.3393910957,0.0407122446\N,1.8956430652,0.5926306877,0.0074030966\H,2.7268445418,-2.5436583931,0.0915119432\H,3.9248951246,-0.067371501,0.0463314794\N,0.9146313814,-1.4368444021,0.0447165014\C,-0.537084454,0.5124068715,-0.0159506422\C,-1.9246725865,0.060762234,-0.0344610151\F,-2.7706989793,1.1130617748,0.001194794\F,-2.2356030641,-0.6539579341,-1.1448604534\F,-2.2367713945,-0.732713224,1.0200219336\C,2.0472086763,2.0402429719,-0.0286091009\H,3.104954589,2.2822779993,-0.0150914789\H,1.5999669407,2.4432046987,-0.9353392806\H,1.5665437844,2.4904883305,0.8378076371\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-640.7552146\S2=2.021636\S2-1=0.\S2A=2.000162\RMSD=6.291e-09\RMSF=1.141e-05\Dipole=2.5110937,1.5048624,-0.0019989\Quadrupole=4.5519595,-0.4805954,-4.0713641,2.3332093,0.026004,-0.0549332\PG=C01 [X(C6H5F3N2)]\ \@

## 256 Singulett Methanol

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C6H5F3N2\ALEX\22-May-2013\0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) geom=connectivity\MethylImidazolSingulettGasAnti2MeOH\0,1\C,-0.5671124283,-0.0029076928,-0.0004726238\C,-1.9787551435,-1.647925542,-0.0002547184\C,-2.7438865275,-0.4437714161,-0.0002340626\N,-1.8868609737,0.5500918077,-0.0002059497\H,-2.3747386993,-2.6508067635,-0.0001877439\H,-3.8112007364,-0.2999521383,-0.0001381545\N,-0.696761954,-1.3808126984,-0.0005855287\C,0.5236402043,0.8039566262,-0.0004265595\C,1.8354830865,0.10559914,-0.0000246021\F,2.8793172494,0.9800236159,-0.0051233178\F,2.0308846808,-0.6679772709,1.1007563225\F,2.0290874054,-0.6778188658,-1.0941842241\C,-2.2065697504,1.976071056,0.0000244246\H,-2.7812599928,2.2192422641,-0.8896867929\H,-2.7826466397,2.2185878819,0.8890123929\H,-1.2655807808,2.5139819959,0.0009151382\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-640.7754638\RMSD=4.011e-09\RMSF=2.625e-05\Dipole=-4.2471894,0.2075868,-0.0003244\Quadrupole=7.5836635,-2.8852534,-4.6984101,-1.5468589,0.0013681,-0.0021579\PG=C01 [X(C6H5F3N2)]\ \@

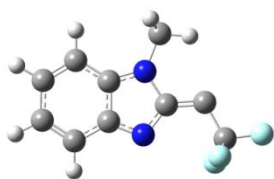


**256 Triplett Methanol**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C6H5F3N2(3)\ALEX\22-May-20
13\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol)
geom=connectivity\MethylImidazolTripletGasAnti2MeOH\0,3\C,0.6939175
713,-0.0948639462,0.011144039\C,2.2539581759,-1.5747726635,0.063690869
9\C,2.8833723989,-0.3392499102,0.0407585132\N,1.8955566795,0.59320649,
0.0073636999\H,2.7247293528,-2.5433706596,0.0920253733\H,3.923853312,-
0.0683501727,0.0456157329\N,0.912419572,-1.4353307706,0.0460474257\C,-
0.5375701941,0.5149815321,-0.0148361403\C,-1.9234165408,0.0608309692,-
0.0362929988\F,-2.7734330079,1.1094242147,-0.0074694534\F,-2.229674433
7,-0.6607352647,-1.1449047453\F,-2.2381382776,-0.7311780451,1.02007590
32\C,2.0487140934,2.0412184713,-0.0270487554\H,3.1067773905,2.28139033
17,-0.0291114591\H,1.5883437745,2.4459721464,-0.9261705996\H,1.5817031
335,2.4895402772,0.8476785949\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-
640.756567\S2=2.021359\S2-1=0.\S2A=2.000156\RMSD=5.470e-09\RMSF=9.681e
-06\Dipole=2.5915255,1.5634067,-0.0021713\Quadrupole=4.7730342,-0.5704
68,-4.2025662,2.3747543,0.0283623,-0.0499225\PG=C01 [X(C6H5F3N2)]\@

```

**258 Singulett Gasphase**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H7F3N2\ALEX\21-May-2013
\0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\RS17car
bantiS2\0,1\C,-1.313703,-0.810924,-0.004853\C,-1.711831,0.570255,-0.0
0496\C,-3.068036,0.948714,0.000289\C,-3.988837,-0.068617,0.006606\C,-3
.611889,-1.445736,0.007382\C,-2.299683,-1.828964,0.002209\C,0.50474,0.
350091,-0.016614\H,-3.371656,1.985453,-0.000265\H,-5.042605,0.174887,0
.01117\H,-4.393031,-2.192822,0.011962\H,-1.99941,-2.866588,0.00241\N,0
.014779,-0.9194,-0.01367\N,-0.575877,1.278739,-0.010294\C,-0.446521,2.
72625,-0.008695\H,0.616422,2.948574,0.002468\H,-0.906554,3.146478,-0.9
02437\H,-0.925736,3.144645,0.8757\C,1.799926,0.824979,-0.012099\C,2.86
7525,-0.218025,-0.003778\F,2.867976,-0.880132,1.178697\F,2.761413,-1.1
24404,-1.00334\F,4.099513,0.321854,-0.133821\\Version=EM64L-G09RevA.02
\State=1-A\HF=-794.4392992\RMSD=4.688e-09\RMSF=7.523e-06\Dipole=-2.997
1246,0.8052123,-0.0148248\Quadrupole=-0.988762,4.08817,-3.099408,-0.31
44905,-0.0609591,-0.094903\PG=C01 [X(C10H7F3N2)]\@

```

**258 Triplett Gasphase**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H7F3N2(3)\ALEX\21-May-2
013\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\RS17
carbantiT2\0,3\C,-1.452732,-0.831678,-0.003629\C,-1.786425,0.552129,-
0.000897\C,-3.106335,0.996478,0.004209\C,-4.09325,0.022204,0.006305\C,
-3.781167,-1.353193,0.003414\C,-2.473702,-1.79519,-0.001381\C,0.406826
,0.24292,-0.009467\H,-3.357754,2.047683,0.006333\H,-5.131597,0.324009,
0.010154\H,-4.588984,-2.071725,0.004911\H,-2.224515,-2.846475,-0.00378
8\N,-0.103567,-1.003147,-0.009393\N,-0.590994,1.220203,-0.004605\C,-0.
399312,2.656006,-0.000488\H,0.666608,2.867873,-0.001072\H,-0.84667,3.1
07808,-0.886315\H,-0.844458,3.101994,0.889406\C,1.750514,0.53688,-0.01
6923\C,3.003492,-0.227588,0.000801\F,3.189133,-0.889056,1.162442\F,3.0
64296,-1.142385,-0.986928\F,4.055663,0.604289,-0.15477\Version=EM64L-
G09RevA.02\State=3-A\HF=-794.4355049\S2=2.028034\S2-1=0.\S2A=2.000322\
RMSD=7.302e-09\RMSF=8.326e-06\Dipole=-1.4471236,1.422239,-0.0024955\Qu
adrapole=-1.4092012,4.9153509,-3.5061497,1.2384976,-0.0563553,0.024549
8\PG=C01 [X(C10H7F3N2)]\ \@

```

**258 Singulett Dichlormethan**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H7F3N2\ALEX\27-May-2013
\0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorometh
ane) geom=connectivity\RS17SDCM\0,1\C,-1.3031308722,-0.8105691184,-0
.0044352296\C,-1.7041882932,0.5750450026,-0.004596143\C,-3.0618664936,
0.9543234138,0.0008154665\C,-3.9781256894,-0.0636606532,0.0071049255\C
,-3.5996256837,-1.4458587522,0.00783126\C,-2.2913187963,-1.8317732415,
0.0027027881\C,0.5113567074,0.3641071375,-0.0159305988\H,-3.3652084186
,1.9904395788,0.0003068446\H,-5.0322471719,0.176322513,0.0116805107\H,
-4.3827641722,-2.190381292,0.0123927401\H,-1.9958768429,-2.8706387454,
0.003018555\N,0.0200958871,-0.9157326153,-0.0124748844\N,-0.5748065585
,1.2856049043,-0.0102062543\C,-0.4638232146,2.7371106876,-0.0099890406
\H,0.59277047,2.9798369576,0.0025873363\H,-0.9296611837,3.1457048368,-
0.9047412378\H,-0.9515761061,3.1456440059,0.8729531611\C,1.8032031567,
0.8217656915,-0.0117551474\C,2.855166439,-0.2308567254,-0.002810504\F,
2.8657287992,-0.9088037925,1.1743381237\F,2.7612186576,-1.1403398721,-
1.0064163534\F,4.1016043797,0.2980170787,-0.1283093183\Version=EM64L-
G09RevA.02\State=1-A\HF=-794.4510674\RMSD=8.215e-09\RMSF=5.904e-05\Dip
ole=-4.1625238,1.0228751,-0.0153665\Quadrapole=-0.2459026,4.3339549,-4
.0880523,-0.8901589,-0.0607284,-0.1018694\PG=C01 [X(C10H7F3N2)]\ \@

```

**258 Triplett Dichlormethan**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H7F3N2(3)\ALEX\27-May-2
013\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlorom
ethane) geom=connectivity\RS17carbantiT2MeOH\0,3\C,-1.4454265934,-0.
8303396383,-0.004947379\C,-1.7812458507,0.5534122749,-0.0011586809\C,-
3.1031056129,0.9963038063,0.0049446885\C,-4.0871451474,0.0206588111,0.
0070535616\C,-3.7727292066,-1.3565271935,0.003221217\C,-2.465223934,-1
.7971456278,-0.0026032505\C,0.4085759922,0.2567251243,-0.010859435\H,-
3.3543241451,2.047002091,0.0078872909\H,-5.1260112949,0.3200745424,0.0
117010063\H,-4.5797819402,-2.0758219732,0.0048437036\H,-2.2186256062,-
2.8493351199,-0.0056748983\N,-0.0949460345,-0.99664215,-0.0116881781\N
,-0.5896861948,1.2252511155,-0.0050276142\C,-0.4043849738,2.6663682578
,-0.0004394184\H,0.6598307291,2.8838801443,-0.0016929008\H,-0.85628898
36,3.1105950786,-0.8861078355\H,-0.8527580144,3.1041612456,0.890220908
5\C,1.7528240894,0.5498125625,-0.018322862\C,2.9910849399,-0.229456157
5,0.0014755456\F,3.1717459542,-0.8984857394,1.1651418165\F,3.040794086
5,-1.1568020385,-0.9824966278\F,4.0618977412,0.5763495838,-0.157151657
9\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-794.4429526\S2=2.026174\S2-1
=0.\S2A=2.000275\RMSD=9.242e-09\RMSF=8.082e-06\Dipole=-1.8144911,1.904
6666,-0.0009198\Quadrupole=-1.145094,5.4187777,-4.2736837,1.1365301,-0
.0762021,0.017235\PG=C01 [X(C10H7F3N2)]\@

```

**258 Singulett Methanol**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H7F3N2\ALEX\27-May-2013
\0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) ge
om=connectivity\RS17SMeOH\0,1\C,-1.3005571941,-0.8098653952,0.002344
5839\C,-1.7027960212,0.5763745467,-0.0030101099\C,-3.0609039772,0.9548
86684,-0.0005660484\C,-3.9758580226,-0.0636658263,0.0077111908\C,-3.59
63892482,-1.4464974561,0.0134306166\C,-2.2884782896,-1.8320795367,0.01
12401639\C,0.5128824164,0.3676825672,-0.010541898\H,-3.3646586178,1.99
07384098,-0.0048985827\H,-5.0301415536,0.1752342838,0.0100288335\H,-4.
3795119925,-2.1909576515,0.0194361616\H,-1.9930044751,-2.8709584112,0.
0152761107\N,0.0219013571,-0.9138140776,-0.0032390586\N,-0.5748360655,
1.2878308851,-0.0096673818\C,-0.4663983732,2.7398470887,-0.0161471147\
H,0.5893510388,2.9854301474,-0.0040393019\H,-0.9328180526,3.1425881732
,-0.9130295002\H,-0.9561312905,3.1511802162,0.8641411171\C,1.804167347
7,0.8228024313,-0.0110560971\C,2.8518345282,-0.2336018059,-0.003060246
9\F,2.8383376632,-0.9624375943,1.1434696675\F,2.7767332397,-1.09912392
18,-1.047309716\F,4.1042005826,0.2937132433,-0.0764463895\Version=EM6
4L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-794.4530115\RMSD=6.986e-09\RMSF=1.127e-05\

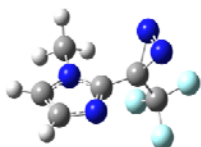
```

Dipole=-4.3600079,1.0591027,-0.0093837\Quadrupole=-0.0569799,4.320692,  
-4.2637121,-1.0349738,-0.0320724,-0.0948912\PG=C01 [X(C10H7F3N2)]\ \@

## 258 Triplett Methanol

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H7F3N2(3)\ALEX\27-May-2
013\0\ \# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol)
geom=connectivity\RS17TMeOH\0,3\C,-1.444078081,-0.8300551122,-0.003
7434776\C,-1.7803348097,0.5536454567,-0.0012423899\C,-3.1025353651,0.9
962713707,0.0046281119\C,-4.0860804266,0.0203509215,0.0076661799\C,-3.
7712071877,-1.3570907033,0.0050093806\C,-2.4636032897,-1.7974190611,-0
.0004668009\C,0.4090380775,0.2592176866,-0.0111390409\H,-3.3538102937,
2.0468621348,0.0066636075\H,-5.1250322839,0.3193574286,0.0121188112\H,
-4.5780579268,-2.076585524,0.007258863\H,-2.2175735768,-2.8498269,-0.0
026403662\N,-0.0932717461,-0.9953618245,-0.0104055671\N,-0.5894647296,
1.2261520442,-0.0059217611\C,-0.405214877,2.6680063552,-0.0022704188\H
,0.6587413825,2.8863131537,-0.003839044\H,-0.8580018893,3.1104816435,-
0.888089422\H,-0.8541310294,3.1051343689,0.888177879\C,1.7533546032,0.
5525365863,-0.0194984956\C,2.9891096956,-0.2295929737,0.0009958913\F,3
.1592290371,-0.9130579365,1.1587226942\F,3.0440397915,-1.148280641,-0.
9923177775\F,4.0639549251,0.5729805256,-0.141347857\ \Version=EM64L-G09
RevA.02\State=3-A\HF=-794.4441857\S2=2.025843\S2-1=0.\S2A=2.000267\RMS
D=3.729e-09\RMSF=7.444e-06\Dipole=-1.8657043,1.9963539,-0.0016802\Quad
rupole=-1.0384345,5.4558395,-4.417405,1.1142419,-0.0747513,0.0057391\PG
=C01 [X(C10H7F3N2)]\ \@
```

## 8.4 Optimierte Strukturen zur Bestimmung der Übergangszustände zur Bildung von 256 und 258 sowie der ringeöffneten Folgeprodukte



### 1

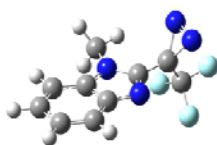
```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C6H5F3N4\ALEX\08-Feb-2014\
0\ \# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity scf=tight
\BR104IRCOpt1\0,1\C,-0.9901442881,-0.2967615922,0.1276241339\C,-2.86
50707541,-0.8874032767,-0.7090715602\C,-3.0271000533,0.4061674604,-0.2
867393885\N,-1.8228511914,0.7874115935,0.246734133\H,-3.5887056605,-1.
5242525763,-1.1879517674\H,-3.8678676438,1.0759267593,-0.3183824767\N,
```

```
-1.594362451,-1.3162235067,-0.4477465149\C,-1.5374816055,2.0675232955,
0.8797963186\H,-1.7846631316,2.0421395932,1.9408412885\H,-0.4860719028
,2.3084960505,0.7627520556\H,-2.124992073,2.8431309166,0.3951313667\C,
0.4058483466,-0.3111981953,0.5938469937\C,1.4951692888,0.1413283266,-0
.3478362136\N,0.8098516954,-1.3194804084,1.6096885833\N,0.708138847,-0
.1943775264,2.0519729948\F,2.7020334888,0.0888259094,0.2344197588\F,1.
2873899783,1.4219684113,-0.7404884677\F,1.5329191102,-0.6055952341,-1.
4577142377\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-750.3136088\RMSE=6.
052e-09\RMSF=3.630e-06\Dipole=-0.9772969,1.3507544,0.4097561\Quadrupol
e=3.1472529,-0.7358612,-2.4113917,-3.5916165,0.1312344,0.9736907\PG=C0
1 [X(C6H5F3N4)]\\@
```



## 1a-Übergangszustand

```
1\1\GINC-LINDEL22\FTS\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C6H5F3N4\ALEX\03-Apr-2013\0
\\# opt=(calcf,ts) rb3lyp/6-311g(2d,2p) nosymm geom=connectivity scf=
tight\\BR104bernnyanticarben\\0,1\C,-0.7410701474,-0.0641008282,-0.1576
842823\C,-2.5501028255,-0.7962909764,-1.0504328952\C,-2.9084664627,0.3
095707935,-0.2944858487\N,-1.7660483851,0.7792271324,0.2552396002\H,-3
.1956058956,-1.4184975114,-1.6474079053\H,-3.8615217548,0.7778540619,-
0.1211823393\N,-1.2281022139,-1.0268373173,-0.950979264\C,-1.633323423
1,1.9380479606,1.12544105\H,-1.7166927803,1.649632766,2.1728968705\H,-
0.6593446118,2.3891486593,0.9608885073\H,-2.412716423,2.6569536274,0.8
873125475\C,0.6045718851,0.1908804675,0.1869071812\C,1.7577155287,-0.3
060050738,-0.621618498\N,0.9725496224,-0.9717200407,1.8027270586\N,0.9
811425021,0.1601489712,1.919877329\F,2.9356336146,-0.0356058737,-0.023
1671113\F,1.7207552553,0.3712356733,-1.7904556617\F,1.7830685149,-1.61
59054916,-0.9317303386\\Version=EM64L-G09RevA.02\HF=-750.2801064\RMSE=
5.603e-09\RMSF=4.188e-06\Dipole=-1.8187403,1.2183913,0.8203273\Quadrup
ole=3.8845237,-1.4641267,-2.420397,-2.734861,0.1943369,0.9618387\PG=C0
1 [X(C6H5F3N4)]\\@
```



```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H7F3N4\ALEX\09-Feb-2014
\0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity scf=tigh
t\BenzimidazoloptyvonIRC1\0,1\C,-1.9647749821,-0.7690049875,0.0891576
258\C,-1.99619953,0.6410256192,0.1165719879\C,-3.179219115,1.363760596
5,-0.0310728357\C,-4.3395101205,0.6271805277,-0.2078463213\C,-4.323958
9769,-0.7792713234,-0.2377021503\C,-3.146656082,-1.4914791757,-0.09099
97484\C,0.0495680533,-0.1305821143,0.3839754337\H,-3.1996236075,2.4444
21155,-0.0121128054\H,-5.2809480719,1.1456819148,-0.3271013361\H,-5.25
5207311,-1.3102136283,-0.3792162685\H,-3.1273215737,-2.5717545623,-0.1
133123906\N,-0.6695019153,-1.2164852855,0.2593009526\N,-0.6882074651,1
.0358699399,0.3105725984\C,-0.2315028771,2.4088776304,0.4305684865\H,0
.8274049674,2.4228630908,0.6630604354\H,-0.3885368789,2.9475493792,-0.
5037853399\H,-0.7745554624,2.9142522787,1.2288452209\C,1.5097944771,-0
.1504246411,0.6007384916\C,2.4283111821,0.031598514,-0.5837692424\F,2.
2061598565,-0.8942993082,-1.5249886622\F,2.2345018265,1.2391594253,-1.
164285537\F,3.7152995749,-0.0402024979,-0.217667073\N,2.0381592466,-0.
9838587843,1.7085678972\N,2.067584785,0.2080442372,1.9372155807\Versi
on=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-904.0019838\RMSD=7.550e-09\RMSF=7.18
7e-06\Dipole=-0.6327584,1.3209092,0.132574\Quadrupole=1.2397152,2.4824
721,-3.7221873,-0.0319142,0.8916787,1.1029059\PG=C01 [X(C10H7F3N4)]\@

```



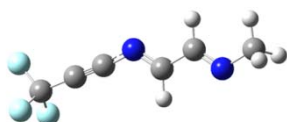
## 2a-Übergangszustand

```

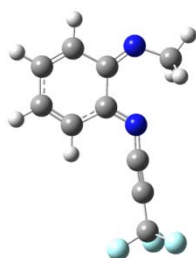
1\1\GINC-LINDEL22\FTS\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H7F3N4\ALEX\03-Apr-2013\
0\# opt=(calcf,ts) rb3lyp/6-311g(2d,2p) nosymm geom=connectivity scf
=tight\RS17berny\0,1\C,-1.7340877884,-0.7132290017,-0.3111654966\C,-
1.893055857,0.6341922096,0.1077577365\C,-3.152764524,1.2262576516,0.24
03646979\C,-4.2443009316,0.4369604195,-0.06664018\C,-4.102687207,-0.90
45610662,-0.4887911263\C,-2.862385763,-1.4907998042,-0.6170536276\C,0.
2393808525,0.0483787444,0.0293719006\H,-3.2751247466,2.2493865438,0.56
63504739\H,-5.2379130746,0.855182095,0.0186831615\H,-4.99222044,-1.476
5996029,-0.713103567\H,-2.7428114436,-2.5155780857,-0.9378763243\N,-0.
415202973,-1.0510102264,-0.3305431078\N,-0.6278339089,1.1100397657,0.2
99746461\C,-0.2635037496,2.4654098737,0.6689540853\H,0.7762811488,2.62
97105458,0.4045061513\H,-0.8853923655,3.1715651634,0.1214912737\H,-0.3
929870823,2.6324235462,1.7389183179\C,1.6473306185,0.2296205419,0.0420
530845\C,2.5768928606,-0.735542336,-0.624753232\F,2.4275200461,-2.0442

```

```
074742,-0.3519927836\F,2.3818781969,-0.5822942285,-1.9515375811\F,3.86
48792805,-0.4381448443,-0.3567968537\N,2.184429214,-0.2853878875,1.960
0668932\N,2.3324566374,0.7823704567,1.6076376427\\Version=EM64L-G09Rev
A.02\HF=-903.9655221\RMSD=3.414e-09\RMSF=2.092e-06\Dipole=-1.4191051,1
.4322204,0.5733214\Quadrupole=0.9150204,2.1054075,-3.0204279,0.8349932
,1.7525917,1.9983173\PG=C01 [X(C10H7F3N4)]\\@
```

**257**

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C6H5F3N2\ALEX\24-Feb-2014\
0\\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\Imidazol
1\\0,1\C,-2.9690886673,0.1090811023,0.0073294311\C,-1.5402339285,-0.15
50796344,-0.008601803\C,-0.3526573492,-0.3563625457,-0.0230993797\N,0.
9239155377,-0.7080884943,-0.0437672863\C,1.8712795645,0.1565508555,0.0
102670362\H,1.7003635566,1.2307162516,0.0760439648\C,3.2584166532,-0.2
901457098,-0.0156187034\H,3.4220754508,-1.3708068924,-0.0817505196\N,4
.189081267,0.5708808944,0.0387915295\C,5.5578227224,0.1044140551,0.012
0451003\H,5.6562264391,-0.9846332128,-0.0552177097\H,6.0652557744,0.45
92537408,0.9108743559\H,6.0679683669,0.5673135801,-0.8345737462\F,-3.3
110662861,0.9273596911,1.0226269242\F,-3.3710961446,0.6979336498,-1.13
64571712\F,-3.6931960171,-1.0180586613,0.1491453471\\Version=EM64L-G09
RevA.02\State=1-A\HF=-640.7666348\RMSD=6.150e-09\RMSF=3.405e-05\Dipole
=1.9143429,-0.0822506,-0.0046435\Quadrupole=5.0242498,-3.1535444,-1.87
07054,-2.1856968,-0.1134237,-0.0861317\PG=C01 [X(C6H5F3N2)]\\@
```

**259**

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C10H7F3N2\ALEX\21-Feb-2014
\0\\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\Benzimid
azol1\\0,1\C,-0.2223698334,1.3428914211,-0.7588977524\H,-0.2293151532,
2.0307830127,0.0747725238\C,-0.3875984035,1.7798311233,-2.0271147482\H
,-0.5297356082,2.8363489734,-2.2133080807\C,-0.3801109564,0.8730502097
```

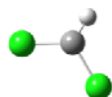
```
, -3.1485501597\H, -0.5167850223, 1.2690707504, -4.1450919251\C, -0.2046500
257, -0.4459272502, -2.9516651893\H, -0.1922612733, -1.1565022035, -3.76499
28846\C, -0.016572455, -1.0173867709, -1.6187370403\C, -0.0303440765, -0.05
76631304, -0.4682613623\N, 0.1413175166, -2.2953127796, -1.5844923893\N, 0.
1303074909, -0.5252429074, 0.7429436661\C, 0.130510667, 0.2364278242, 1.813
3778029\C, 0.1484739379, 0.8306664762, 2.8655148273\C, 0.3417093302, -3.054
1601633, -0.3757944723\H, -0.4921086986, -2.9329368228, 0.3212950383\H, 1.2
278804756, -2.7199334538, 0.170862345\H, 0.4480974361, -4.1034619461, -0.64
23646321\C, 0.1573993018, 1.5814197796, 4.1055792063\F, 1.195978443, 1.2398
774371, 4.8946283783\F, -0.9698696606, 1.3750890855, 4.816746604\F, 0.25004
65775, 2.9130713449, 3.8935502742\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF
=-794.4206399\RMSD=9.643e-09\RMSF=3.023e-06\Dipole=-0.1571814, 0.136047
, -1.6678143\Quadrupole=-0.8432613, 1.8032123, -0.959951, -0.9715317, 0.881
3123, -7.2191791\PG=C01 [X(C10H7F3N2)]\ \@
```

## 8.5 Optimierte Moleküle Schema 58 und Schema 61



### 267 CH<sub>2</sub>Cl Radikal

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C1H2Cl1(2)\ALEX\12-Nov-201
3\0\\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\CH2Cl\\
0,2\C, 0.8989115468, 0.0502616025, -0.2539898095\H, 1.4664610283, 0.7654265
504, -0.8205990456\H, -0.0900363077, 0.2151428911, 0.1325533895\Cl, 1.62676
02205, -1.4664084217, 0.0589672575\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=2-A'\
HF=-499.4843027\S2=0.754489\S2-1=0.\S2A=0.750014\RMSD=4.584e-09\RMSF=3
.704e-05\Dipole=-0.1957914, 0.408634, -0.0838105\Quadrupole=0.1055257, 0.
7425002, -0.8480259, -0.5786252, -0.395156, -0.5987507\PG=CS [SG(C1Cl1), X(
H2)]\ \@
```



### 268 CHCl<sub>2</sub> Radikal

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C1H1Cl12(2)\ALEX\12-Nov-201
3\0\\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\CHCl2 R
adikal\\0,2\C, -0.1521049692, 0.5700892486, -0.1439087245\H, 0.3285448804,
1.2498131642, -0.8263729632\Cl, 0.5668112518, -0.9748862433, 0.0484385191\
```



```
C1,-1.8483565914,0.7329395936,0.0484385256\\Version=EM64L-G09RevA.02\\S
tate=2-A'\\HF=-959.1082712\\S2=0.754321\\S2-1=0.\\S2A=0.750015\\RMSD=9.180e
-09\\RMSF=6.963e-05\\Dipole=0.1675287,0.2369153,-0.2468061\\Quadrupole=0.
0594575,0.3518249,-0.4112824,0.4135021,-0.5394702,-0.7629063\\PG=CS [SG
(C1H1),X(C12)]\\@
```



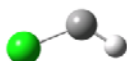
## 266 CHCl<sub>3</sub>

```
1\\1\\GINC-LINDEL22\\FOpt\\RB3LYP\\6-311G(2d,2p)\\C1H1Cl3\\ALEX\\12-Nov-2013\\0
\\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\CHCl3\\0,1
\\C,-0.045807698,0.2019045988,0.0238960526\\H,0.3143222894,0.7102418564,
-0.8570931276\\Cl,-1.8284641265,0.2306412823,-0.0246751002\\Cl,0.5747257
394,1.080360472,1.4467963911\\Cl,0.5753638856,-1.4692783796,-0.02554146
59\\Version=EM64L-G09RevA.02\\State=1-A\\HF=-1419.3843416\\RMSD=2.568e-09
\\RMSF=8.125e-05\\Dipole=0.1482788,0.209536,-0.363423\\Quadrupole=-0.3358
557,-0.1688647,0.5047204,0.2371063,-0.4137349,-0.5821774\\PG=C01 [X(C1H
1Cl3)]\\@
```



## 265 CHCl Singulett

```
1\\1\\GINC-LINDEL22\\FOpt\\RB3LYP\\6-311G(2d,2p)\\C1H1Cl1\\ALEX\\12-Nov-2013\\0
\\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\CHCL Singu
lett\\0,1\\C,-0.8187963963,-0.6092464888,-0.0479508667\\H,-0.4061872694,
-1.6343795478,0.0339993878\\Cl,-0.2041961443,0.1214797366,1.3775623789\\
\\Version=EM64L-G09RevA.02\\State=1-A'\\HF=-498.8069954\\RMSD=5.214e-09\\RM
SF=2.078e-05\\Dipole=0.3271804,-0.3967828,0.305211\\Quadrupole=-0.227443
2,1.1122953,-0.8848521,0.4467143,-1.3312235,0.9411379\\PG=CS [SG(C1H1Cl
1)]\\@
```



## 265 CHCl Triplet

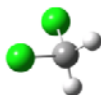
```
1\\1\\GINC-LINDEL22\\FOpt\\UB3LYP\\6-311G(2d,2p)\\C1H1Cl1(3)\\ALEX\\12-Nov-201
3\\0\\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\CHCL Tr
iplett\\0,3\\C,-0.721968962,-0.6625722127,0.0793818226\\H,-0.4749773646,
```

```
-1.6981040109,-0.1151249671\Cl,-0.2322334834,0.2385299235,1.3993540445
\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A"\HF=-498.8011606\S2=2.006373\S2-1
=0.\S2A=2.000022\RMSD=9.146e-09\RMSF=5.961e-05\Dipole=0.1018998,-0.299
9734,-0.0067814\Quadrupole=-0.871689,1.0552912,-0.1836022,-0.0563606,0
.0916306,1.0643666\PG=CS [SG(C1H1Cl1)]\\@
```



## 294 Chlorradikal

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\Cl1(2)\ALEX\12-Nov-2013\0\
\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\Chlor Radik
al\\0,2\Cl,-0.71942448,0.21582733,0.\\Version=EM64L-G09RevA.02\HF=-460
.1663309\S2=0.752453\S2-1=0.\S2A=0.750001\RMSD=1.046e-09\RMSF=0.000e+0
0\Dipole=0.,0.,0.\Quadrupole=-0.5770353,-0.5770353,1.1540706,0.,0.,0.\
PG=OH [O(C11)]\\@
```



## 264 Dichlormethan

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\ClH2Cl2\ALEX\12-Nov-2013\0
\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\DCM\\0,1\C
,2.8443152017,-0.1097440805,0.00317031\Cl,3.4148630974,-1.80503632,-0.
0438687595\Cl,3.4148945343,0.7786281253,1.447811235\H,1.763955845,-0.1
234364454,0.0269089399\H,3.2302845982,0.3949690541,-0.8710262466\\Vers
ion=EM64L-G09RevA.02\State=1-A1\HF=-959.7724162\RMSD=5.315e-09\RMSF=2.
809e-05\Dipole=-0.3938036,0.2784686,-0.4823132\Quadrupole=0.6047838,-0
.9646647,0.3598809,-0.2951422,0.511154,-1.1471036\PG=C02V [C2(C1),SGV(
Cl2),SGV'(H2)]\\@
```



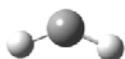
## 295 H Radikal

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\H1(2)\ALEX\12-Nov-2013\0\\
\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\H Radikal\\0
,2\H,-0.94025512,-0.11397032,0.\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=2-A1G\
HF=-0.5021559\S2=0.75\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=1.591e-13\RMSF=0.000e+00\D
ipole=0.,0.,0.\Quadrupole=0.,0.,0.,0.,0.,0.\PG=OH [O(H1)]\\@
```



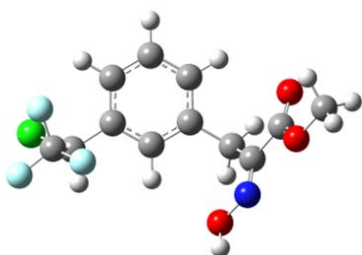
### 166 Carben Singulett

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C1H2\ALEX\12-Nov-2013\0\#
opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\Methylen carb
en Singulett\0,1\C,-0.2902106612,1.0905832956,0.\H,0.003575876,0.0195
367586,0.\H,-1.3979338231,1.0105794794,0.\Version=EM64L-G09RevA.02\St
ate=1-A1\HF=-39.1471664\RMSD=4.248e-09\RMSF=1.215e-05\Dipole=-0.401645
7,-0.567998,0.\Quadrupole=-0.2057193,-0.7281556,0.933875,-0.7388941,0.
,0.\PG=C02V [C2(C1),SGV(H2)]\@
```



### 166 Carben Triplett

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C1H2(3)\ALEX\12-Nov-2013\0
\# opt freq=noraman b3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\Methylen c
arben Triplett\0,3\C,-0.4015394711,0.9331446671,0.\H,0.1698632337,0.0
200318035,0.\H,-1.452892371,1.167523063,0.\Version=EM64L-G09RevA.02\S
tate=3-B1\HF=-39.1660186\S2=2.005355\S2-1=0.\S2A=2.000007\RMSD=3.116e-
09\RMSF=2.065e-05\Dipole=-0.1356693,-0.1918604,0.\Quadrupole=0.5525751
,0.1149766,-0.6675517,-0.6189059,0.,0.\PG=C02V [C2(C1),SGV(H2)]\@
```



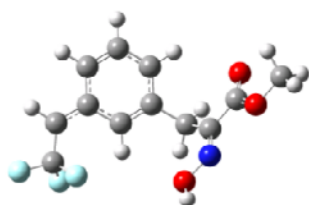
### 63

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C12H11Cl1F3N1O3\ALEX\06-Ja
n-2014\0\# opt freq rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\BRFHHC1Ad
dukt6\0,1\C,-1.1886005887,1.1953002305,-0.9700439092\C,0.0496132536,1
.7924334753,-1.2073069403\C,0.9264649831,1.9609297833,-0.1375887974\C,
0.5660061466,1.5472693164,1.1409042162\C,-0.668324619,0.9584109295,1.3
698551909\C,-1.55336198,0.7754523162,0.3066650593\H,-1.8693874895,1.04
96287691,-1.798110276\H,1.8934165701,2.4126612769,-0.31084798\H,1.2521
346164,1.6910574467,1.9643660116\H,-0.9473150016,0.6505550403,2.366697
7925\C,-2.8926278789,0.1148570478,0.4878450182\C,-2.8035662494,-1.3805
398537,0.8011235559\F,-2.1016423886,-1.9909919269,-0.1738667614\F,-4.0
```

```

179391583,-1.94942831,0.8362786272\F,-2.1948761076,-1.6404368815,1.966
6721575\C,0.4323351729,2.2450757686,-2.6070332133\C,1.0940871414,1.147
7659583,-3.4052702044\H,1.133497113,3.0734218532,-2.5394110264\H,-0.45
18218941,2.5771769158,-3.1458852468\C,2.5810084328,1.0010074452,-3.268
0471128\N,0.5124685753,0.3311174868,-4.1961543936\O,-0.863693994,0.537
1145554,-4.2602329931\H,-1.143123104,-0.1298984519,-4.8950058128\O,3.2
411482666,1.7617410277,-2.5976046742\O,3.0881040595,-0.0309774215,-3.9
47936956\C,4.5129980211,-0.1931202141,-3.8350588653\H,4.7528175725,-1.
0605028789,-4.4404249426\H,5.0274995731,0.6907037406,-4.2066232615\H,4
.7955795156,-0.3577864149,-2.79726524\C1,-3.9045494113,0.9156825759,1.
7732296738\H,-3.475966189,0.191987014,-0.4244327659\\Version=EM64L-G09
RevA.02\State=1-A\HF=-1504.3554228\RMSD=5.182e-09\RMSF=4.990e-06\Dipol
e=0.6562118,0.0473828,-1.1572167\Quadrupole=1.4891679,-4.6659989,3.176
831,-3.4086317,4.3852289,2.862152\PG=C01 [X(C12H11Cl1F3N1O3)]\ \@

```



## 270

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C12H11F3N1O3(2)\ALEX\04-Ja
n-2014\0\#\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\\B
RFHHRadikal5\\0,2\C,0.9627722284,0.4020728561,0.4669725037\C,-0.295172
9568,0.8797886311,0.7940900991\C,-0.6357454162,2.2001371978,0.47018065
9\C,0.2864179447,3.0292426353,-0.1705977161\C,1.5410006165,2.559907587
9,-0.4953823459\C,1.9180414244,1.2253599396,-0.1864703249\H,1.21499261
46,-0.6191699516,0.7065084784\H,-1.6226194271,2.5680235718,0.713393474
8\H,0.0131483024,4.04765763,-0.411544397\H,2.2545629457,3.2051555124,-
0.9903775854\C,3.205956995,0.7796079708,-0.534737497\C,3.7306496018,-0
.5838817339,-0.274737067\F,3.7526387735,-0.9027129201,1.0442459812\F,4
.9938574553,-0.703339394,-0.7286727459\F,3.0009369731,-1.5579978262,-0
.8768846299\C,-1.302915852,-0.0224081156,1.4898001191\C,-2.1532627971,
-0.7951829047,0.5103405873\H,-1.9674564722,0.5813336111,2.1033050667\H
,-0.7830927255,-0.7321463332,2.1285794136\C,-3.415900554,-0.1447528744
,0.031088546\N,-1.8999166536,-1.9590735874,0.0483577285\O,-0.710564223
3,-2.4800104188,0.5446077236\H,-0.6573581811,-3.3373032657,0.110785748
5\O,-3.7717529772,0.9404191058,0.4319707697\O,-4.0941933757,-0.8703439
687,-0.8629340211\C,-5.310607776,-0.2682869781,-1.3382972292\H,-5.7270
404047,-0.9789458813,-2.0439872558\H,-5.9986380403,-0.0965750148,-0.51

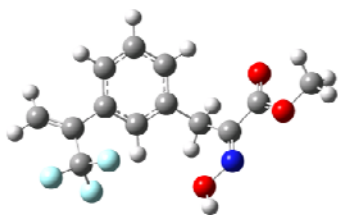
```

29757996\H,-5.0996434695,0.6809146283,-1.8267341921\H,3.8971295869,1.4  
446738705,-1.0292894121\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=2-A\HF=-1044.0  
879122\S2=0.778612\S2-1=0.\S2A=0.750555\RMSD=4.841e-09\RMSF=3.524e-06\  
Dipole=-0.8459503,0.2510102,-0.3646156\Quadrupole=-1.6774229,3.7937098  
, -2.1162869,5.8504353,1.8072121,-2.5173838\PG=C01 [X(C12H11F3N1O3)]\\@



## 269

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C12H10Cl1F3N1O3(2)\ALEX\04  
-Jan-2014\0\\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity  
\\BRFHClRadikal5\\0,2\C,0.9893928353,0.4358723198,0.4425780702\C,-0.27  
94438413,0.8907501851,0.7625774505\C,-0.6428728747,2.2026881497,0.4385  
915047\C,0.2707281997,3.0428227291,-0.1946322012\C,1.5382172883,2.5987  
065832,-0.5123885945\C,1.9359644774,1.2751218605,-0.2021578063\H,1.247  
0862937,-0.58107511,0.687018862\H,-1.6373208242,2.5531993658,0.6762241  
469\H,-0.0144000389,4.0570826937,-0.4388936675\H,2.2348160441,3.262096  
0034,-1.0000908015\C,3.2362639037,0.7973665572,-0.5187898359\C,3.69487  
97835,-0.6026499742,-0.2128915397\F,3.6149662893,-0.8749018457,1.11174  
07183\F,4.9571829089,-0.8325138497,-0.5851386274\F,2.9221302909,-1.525  
6250283,-0.8357536298\C,-1.2705350817,-0.0322420101,1.454626423\C,-2.1  
29331483,-0.7941242332,0.4740580184\H,-1.9303645007,0.5558081807,2.088  
1020414\H,-0.7373921198,-0.7498403018,2.0735716785\C,-3.4127737592,-0.  
1535049661,0.0381142673\N,-1.8643937626,-1.9398956854,-0.025076201\O,-  
0.6534389694,-2.4488475825,0.4297240086\H,-0.5935089325,-3.2937069489,  
-0.0270545098\O,-3.7668373158,0.9250509106,0.4583295949\O,-4.109887963  
8,-0.8788161313,-0.8410256652\C,-5.344582644,-0.2843331023,-1.27777858  
78\H,-5.7736494613,-0.9932227574,-1.9776116202\H,-6.0110181038,-0.1259  
846143,-0.4323380556\H,-5.1557778827,0.6706999837,-1.7638408108\Cl,4.4  
006715947,1.8061460886,-1.3020921006\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=2  
-A\HF=-1503.7055486\S2=0.774639\S2-1=0.\S2A=0.750423\RMSD=8.258e-09\RM  
SF=8.987e-06\Dipole=-1.0460481,-0.0358495,-0.2205414\Quadrupole=-1.162  
2982,3.6327318,-2.4704335,3.4825248,2.9562959,-1.6884809\PG=C01 [X(C12  
H10Cl1F3N1O3)]\\@



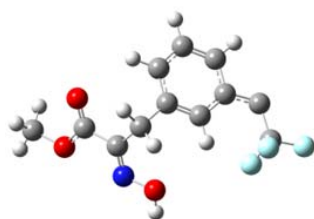
64

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C13H12F3N1O3\ALEX\05-Jan-2
014\0\#\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\BRFH
CH2addukt\0,1\C,0.9804000546,0.521439808,0.5188088743\C,-0.303085734,
0.9882057687,0.7965767266\C,-0.6659953195,2.2689965297,0.3811854038\C,
0.2461063487,3.0649290475,-0.3012209539\C,1.5225363029,2.5951562487,-0
.5724528834\C,1.911596019,1.3163950379,-0.1575639637\H,1.2507044255,-0
.4725349605,0.8392555388\H,-1.6657900146,2.6296588833,0.5798208014\H,-
0.0435472058,4.053080411,-0.6324683886\H,2.2144958168,3.2094748147,-1.
1313255602\C,3.2936118284,0.8464278006,-0.4295228707\C,3.4829708319,-0
.6130929992,-0.7774190205\F,3.3301723354,-1.4138608572,0.3071395847\F,
4.7067302203,-0.8754242945,-1.2719096687\F,2.5883862744,-1.0290778074,
-1.6941593371\C,-1.2960372526,0.1064012681,1.5379489685\C,-2.110095218
8,-0.754206868,0.6019425254\H,-1.9875162053,0.7311738802,2.0981475505\
H,-0.7684789651,-0.5437624564,2.2318398118\C,-3.3888637159,-0.17672250
65,0.073263675\N,-1.8154088165,-1.9349405771,0.2134195656\O,-0.6147807
255,-2.3864755731,0.7504220475\H,-0.5280158694,-3.2638878835,0.3650941
229\O,-3.7871462054,0.9164303726,0.4064989832\O,-4.0316344199,-0.97647
37013,-0.7836701259\C,-5.2618425934,-0.4453417229,-1.304845028\H,-5.64
67906727,-1.2102856982,-1.9706020588\H,-5.9642857361,-0.2481591924,-0.
4974871259\H,-5.0774401227,0.4798048178,-1.8473030914\C,4.3646579671,1
.636354839,-0.3905389256\H,4.2764046742,2.6746687274,-0.1070912966\H,5
.348737984,1.2655327331,-0.6301676008\Version=EM64L-G09RevA.02\State=
1-A\HF=-1082.8291957\RMSD=7.676e-09\RMSF=3.883e-06\Dipole=-0.2934866,0
.1921231,-0.0917734\Quadrupole=2.5648151,1.9867489,-4.551564,6.6644804
,3.5781327,-2.5374704\PG=C01 [X(C13H12F3N1O3)]\ \@

```

## 8.6 Carbenstrukturen berechnet für Abbildung 36



### 263 Singulett Gasphase

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C12H10F3N1O3\ALEX\03-Aug-2
012\0\#\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\BRFH
8S\0,1\C,0.0410443952,0.0120334384,0.0083635848\C,0.0303967301,-0.036
027182,1.3905205068\C,1.2572366604,-0.0855719159,2.0716445905\C,2.4711
700032,-0.0913170928,1.3896046445\C,2.4757489994,-0.0390054586,0.00908
73593\C,1.2622318135,0.011619817,-0.7251671614\H,-0.8966084591,0.06266
70249,-0.5212894111\H,1.2476463456,-0.1084421382,3.1534564016\H,3.3988
410771,-0.1330785426,1.9429438778\H,3.3947380921,-0.0364086044,-0.5585
113792\C,1.4156981301,0.0660929057,-2.1359957448\C,0.1474675129,0.0907
482681,-2.9357344563\F,-0.6799999748,-0.9629727288,-2.6799631334\F,0.3
728751149,0.0567963499,-4.2609009981\F,-0.5520551547,1.2366509249,-2.7
005121352\C,-1.2783147252,-0.0303412122,2.1646042177\C,-1.7273171094,1
.365645811,2.5263861317\H,-1.1579309167,-0.5934145818,3.0871972234\H,-
2.0574818594,-0.4982088468,1.5679979488\C,-1.2337352355,1.9325865191,3
.8223079196\N,-2.4789368852,2.1173890845,1.8177741956\O,-2.8602336653,
1.5133199522,0.6274773962\H,-3.4033102212,2.1884621296,0.2082371482\O,
-0.4605479259,1.3266126907,4.5309963709\O,-1.7195766544,3.1421068991,4
.1060845811\C,-1.2499011208,3.7163625186,5.3394160696\H,-1.7354971094,
4.6834984452,5.4091728266\H,-1.5250299595,3.0849057377,6.181604223\H,-
0.1679578458,3.8288531169,5.3179409827\Version=EM64L-G09RevA.02\State
=1-A\HF=-1043.3946092\RMSD=8.267e-09\RMSF=3.615e-06\Dipole=-0.4962577,
0.5334528,2.162207\Quadrupole=5.7330877,3.5616678,-9.2947554,-1.953444
6,5.3497403,1.1783612\PG=C01 [X(C12H10F3N1O3)]\@\@
```

### 263 Triplett Gasphase

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C12H10F3N1O3(3)\ALEX\03-Au
g-2012\0\#\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) geom=connectivity\B
RFH8T\0,3\C,0.0150534484,0.0065312591,0.0701425652\C,0.0320947593,-0.
0559273176,1.4536151468\C,1.2608361306,-0.1064879313,2.1245792403\C,2.
4585483312,-0.1001232026,1.4083404597\C,2.4559123817,-0.0412914926,0.0
304826569\C,1.2263597828,0.0154178498,-0.6780889944\H,-0.9289335017,0.
0615099208,-0.4509124205\H,1.2727221157,-0.1413414788,3.2048041664\H,3
.3991430402,-0.1436560579,1.940482488\H,3.3824123905,-0.0383910579,-0.
5254971339\C,1.2094315738,0.0771333205,-2.0662803647\C,0.1784473938,0.
```

```

1286101774,-3.1063300308\F,-0.6003962779,-0.9827353613,-3.1182520327\F
,0.7217033775,0.2460714487,-4.3304694164\F,-0.6693371809,1.1777913099,
-2.9415063581\C,-1.2721455744,-0.0589209066,2.2363753956\C,-1.74025593
79,1.3353975699,2.5772973185\H,-1.1326648602,-0.6005768675,3.168899412
7\H,-2.0494823603,-0.5509173671,1.656987216\C,-1.242334465,1.934705366
5,3.8581851281\N,-2.5270722218,2.0577710638,1.8765550908\O,-2.93203428
5,1.4229553501,0.7076496719\H,-3.5076792797,2.0777510484,0.300280507\O
,-0.5227570567,1.3235045301,4.6154481926\O,-1.666183904,3.1832900893,4
.0731828319\C,-1.2026719998,3.7815413402,5.2963083175\H,-1.6339342039,
4.7766104038,5.3115447154\H,-1.5383184064,3.2027889894,6.1544125444\H,
-0.1158031578,3.8325513331,5.3065074667\\Version=EM64L-G09RevA.02\Stat
e=3-A\HF=-1043.4009326\S2=2.035908\S2-1=0.\S2A=2.000614\RMSE=6.619e-09
\RMSF=7.693e-06\Dipole=-0.1135136,0.5170019,1.0247825\Quadrupole=5.860
6271,0.4408131,-6.3014402,-1.9428249,0.394597,2.7129871\PG=C01 [X(C12H
10F3N1O3)]\@

```

## 263 Singulett Cyclohexan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C12H10F3N1O3\ALEX\06-Aug-2
012\0\# opt freq=raman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane
) geom=connectivity\BRFH8SCyc\0,1\C,1.0270032949,0.3622968374,0.4407
468189\C,-0.2261469235,0.8398301834,0.7758169938\C,-0.5458621679,2.169
9594083,0.456611044\C,0.3649713179,3.0098456236,-0.1796341378\C,1.6148
718911,2.5272263292,-0.5133336621\C,1.9874444165,1.1893429804,-0.21289
31752\H,1.2751043629,-0.6611054317,0.6718625798\H,-1.5310545836,2.5398
443176,0.7078538579\H,0.0881695969,4.0292543714,-0.4079726663\H,2.3481
636005,3.1458883737,-1.0092590269\C,3.2971931947,0.8250404244,-0.61151
45829\C,3.7204558714,-0.5764690509,-0.2894511492\F,3.6562524582,-0.869
9597762,1.0402420885\F,4.9965296804,-0.8231008953,-0.6487184963\F,2.96
37430449,-1.4927733732,-0.9556880061\C,-1.2443889574,-0.0494013497,1.4
711074819\C,-2.1292704413,-0.7864687908,0.4938930837\H,-1.8815103001,0
.5578438402,2.1095118528\H,-0.7290666261,-0.7814515137,2.0877088055\C,
-3.3871431535,-0.1032895406,0.0510636211\N,-1.8959125025,-1.9407419672
,-0.0023241233\O,-0.6998066415,-2.4798744932,0.446646889\H,-0.66117100
33,-3.3306229086,-0.0033428091\O,-3.667789688,1.0174426867,0.417362369
5\O,-4.1431145998,-0.8357224838,-0.7665431885\C,-5.3552841864,-0.20139
2544,-1.2200386837\H,-5.8346663627,-0.9279538037,-1.8663816223\H,-5.99
4154623,0.0424783614,-0.3742033472\H,-5.1234339697,0.7085411848,-1.768
9228094\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1043.4002687\RMSE=5.18
5e-09\RMSF=8.373e-06\Dipole=-2.5246922,0.1811148,0.2301172\Quadrupole=
-9.7066337,8.8199072,0.8867265,1.5092812,6.0426582,-0.7069156\PG=C01 [
X(C12H10F3N1O3)]\@

```



**263 Triplett Cyclohexan**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C12H10F3N1O3(3)\ALEX\07-Aug-2012\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=cyclohexane) geom=connectivity\BRFH8TCyc\0,3\C,0.9320718316,0.3792817185,0.4861565301\C,-0.3206319493,0.8758492319,0.8065997159\C,-0.6394141398,2.1997901262,0.4770364673\C,0.2947370973,3.0153078827,-0.1635561925\C,1.5464965973,2.5342938511,-0.486077502\C,1.8983837094,1.1953016583,-0.1681887446\H,1.1777001165,-0.6445297046,0.7252787217\H,-1.6208004241,2.5835265331,0.7172624992\H,0.034362015,4.0361999732,-0.4075310415\H,2.2715430634,3.1649632632,-0.9799818325\C,3.1559714614,0.6983042288,-0.4882567253\C,3.8650446006,-0.5705446918,-0.3151006842\F,4.0444504489,-0.8929465645,0.9920365096\F,5.0844453369,-0.5337464125,-0.8831522202\F,3.1990206189,-1.6183419311,-0.8687435522\C,-1.3419713254,-0.0115222506,1.5016666381\C,-2.1908412757,-0.7867671562,0.5230436639\H,-2.005344684,0.6044266392,2.1038452101\H,-0.834236462,-0.7189892324,2.1524463728\C,-3.4455662702,-0.1324294337,0.0272649308\N,-1.9444573679,-1.958797153,0.0773860139\O,-0.7643770676,-2.4856365819,0.5854144325\H,-0.7209984253,-3.3543940389,0.1722123014\O,-3.8007202106,0.9559626228,0.4223337232\O,-4.1151501178,-0.8567478262,-0.8719939143\C,-5.3275063202,-0.2553965996,-1.3654000526\H,-5.7336380202,-0.9677706933,-2.0748815946\H,-6.025730229,-0.0846239094,-0.5489380824\H,-5.1089746082,0.691855451,-1.8534645917\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-1043.4047237\S2=2.03573\S2-1=0.\S2A=2.000608\RMSD=5.288e-09\RMSF=3.651e-06\Dipole=-1.2023044,0.0903407,-0.2225555\Quadrupole=-3.8034188,5.1452225,-1.3418037,4.4941239,3.3915638,-2.2766816\PG=C01 [X(C12H10F3N1O3)]\@

```

**263 Singulett Dichlormethan**

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C12H10F3N1O3\ALEX\09-Aug-2012\0\# opt freq=noraman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichloromethane) geom=connectivity\BRFH8SDCM5\0,1\C,1.1036865619,0.3394050292,0.460295704\C,-0.1936262519,0.7551796199,0.6860119591\C,-0.5720164713,2.0383573304,0.2540120292\C,0.3227183147,2.8918562351,-0.3875603519\C,1.6175592096,2.4710846851,-0.6121053652\C,2.0525442859,1.1823327006,-0.1944208173\H,1.3991983597,-0.6464050968,0.7813567108\H,-1.5901379981,2.3622510791,0.4240400948\H,-0.0015487631,3.8729814498,-0.7029562149\H,2.3385197448,3.1046828191,-1.1070724297\C,3.4012391779,0.8773529789,-0.4820213198\C,3.8885233217,-0.4684976778,-0.038562709\F,3.7765705899,-0.6690358082,1.3039968211\F,5.1992169705,-0.6544434267,-0.3176730697\F,3.234295926,-1.4833907482,-0.6675833714\C,-1.1990409391,-0.1456017326,1.384129876\C,-2.0406016982,-0.9371338992,0.4116721936\H,-1.8665410

```

```

732,0.4588577509,1.9931341859\H,-0.6747445304,-0.8437244994,2.03182716
97\C,-3.3360418342,-0.3337603385,-0.0398899825\N,-1.7412822962,-2.0812
076918,-0.0738277684\O,-0.5178481553,-2.5468053222,0.3776238651\H,-0.4
326151983,-3.4036721499,-0.0554578845\O,-3.6780866977,0.7777304113,0.3
040823732\O,-4.0514979423,-1.1236561008,-0.8386197774\C,-5.3004576511,
-0.5702776008,-1.3052534358\H,-5.7370594741,-1.3380622834,-1.933576483
9\H,-5.9513870845,-0.3464687628,-0.4635125958\H,-5.1202755735,0.337306
8997,-1.8763567052\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1043.406882
1\RMSD=8.657e-09\RMSF=2.069e-06\Dipole=-2.888869,0.1089437,0.0896742\Q
uadrupole=-11.7456953,9.8701489,1.8755464,0.5556197,5.7755537,-0.90522
4\PG=C01 [X(C12H10F3N1O3)]\ \@

```

## 263 Triplett Dichlormethan

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C12H10F3N1O3(3)\ALEX\07-Au
g-2012\0\#\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=dichlo
romethane) geom=connectivity\BRFH8TDCM\0,3\C,0.9271175593,0.38155949
07,0.484906177\C,-0.3218388792,0.8833462983,0.8128171677\C,-0.63303603
06,2.2114475512,0.492208501\C,0.3028247504,3.0257316442,-0.1480312865\
C,1.5503996757,2.5391354431,-0.4790117365\C,1.895249527,1.1960852382,-
0.1691519407\H,1.1680785125,-0.6444002538,0.7197389486\H,-1.6095875899
,2.6017716674,0.7409520981\H,0.0475532641,4.0494883792,-0.3846037232\H
,2.2766112136,3.1685477546,-0.9726025061\C,3.149066426,0.6944630996,-0
.4966988753\C,3.8538695541,-0.5767803968,-0.3366493205\F,4.0382790941,
-0.9135388512,0.9672539393\F,5.0732148358,-0.5393371261,-0.9076637432\
F,3.1858015754,-1.620115562,-0.8974791937\C,-1.3454480679,-0.001466335
8,1.5078641115\C,-2.1905677125,-0.7822288579,0.5306507516\H,-2.0104655
27,0.6165880558,2.1057015435\H,-0.840056496,-0.7053854232,2.1641229238
\C,-3.4448561017,-0.1337762664,0.0255398975\N,-1.9433589082,-1.9583185
365,0.0949780762\O,-0.7671579655,-2.4837959873,0.6082109787\H,-0.72572
18963,-3.3602122922,0.2095344935\O,-3.8083796776,0.9533952612,0.418904
0794\O,-4.1033165861,-0.8600117636,-0.8787343848\C,-5.3191381028,-0.26
86315246,-1.3824863083\H,-5.7127115541,-0.9842203495,-2.0953435003\H,-
6.0247981285,-0.1071069429,-0.5710005667\H,-5.103758764,0.6796455865,-
1.8692096015\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-1043.4090437\S2=2
.035514\S2-1=0.\S2A=2.000601\RMSD=6.346e-09\RMSF=5.115e-06\Dipole=-1.2
579103,0.1285755,-0.2150786\Quadrupole=-4.2071445,5.6129243,-1.4057798
,4.9605195,3.6979997,-2.4739871\PG=C01 [X(C12H10F3N1O3)]\ \@

```

## 263 Singulett Methanol

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB3LYP\6-311G(2d,2p)\C12H10F3N1O3\ALEX\07-Aug-2
012\0\#\# opt freq=raman rb3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methanol) g

```

```

eom=connectivity\BRFH8SMeOH\0,1\C,1.0855020012,0.3415239478,0.454538
8864\C,-0.1998723248,0.7845726777,0.6921342102\C,-0.5453992822,2.08767
62325,0.291790346\C,0.3693568286,2.933073119,-0.3318929049\C,1.6519958
359,2.4842226126,-0.5704837537\C,2.0550948672,1.175289652,-0.182884245
6\H,1.3572184465,-0.657916309,0.7538809295\H,-1.5537591168,2.434762828
8,0.4743850073\H,0.0698154466,3.9293993306,-0.6227880399\H,2.387042428
2,3.1112265413,-1.0529580221\C,3.3941492272,0.842958825,-0.478553066\C
,3.8513601774,-0.5214411914,-0.061294268\F,3.7265574062,-0.7547843036,
1.2745446958\F,5.1619211317,-0.72531195,-0.3350253127\F,3.1838785808,-
1.5075063603,-0.7204978175\C,-1.2274697908,-0.1033264112,1.3737302873\C
,-2.1614786269,-0.7715741447,0.3933123385\H,-1.8265801975,0.493865671
2,2.0565748109\H,-0.7186286778,-0.8765721811,1.9439952901\C,-3.4604952
421,-0.0890672205,0.0879765788\N,-1.9369911251,-1.8743359818,-0.213497
3962\O,-0.7048430926,-2.4153263911,0.1089956265\H,-0.6789744028,-3.232
8380365,-0.4013143248\O,-3.7296735904,1.004617493,0.5382384519\O,-4.26
50960774,-0.7887327267,-0.7097344894\C,-5.520205676,-0.1554775421,-1.0
403414446\H,-6.0343529133,-0.858078094,-1.6859189584\H,-6.0973979099,0
.0300659863,-0.1378297664\H,-5.3425483311,0.7835409261,-1.5588776487\\
Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1043.4087477\RMSD=7.862e-09\RMS
F=2.511e-06\Dipole=-3.0173954,0.2235943,0.0848511\Quadrupole=-11.68899
71,10.0366892,1.6523079,0.9609916,5.8751713,-0.9102018\PG=C01 [X(C12H1
0F3N1O3)]\@

```

## 263 Triplett Methanol

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\UB3LYP\6-311G(2d,2p)\C12H10F3N1O3(3)\ALEX\07-Au
g-2012\0\# opt freq=noraman ub3lyp/6-311g(2d,2p) scrf=(solvent=methan
ol) geom=connectivity\BRFH8TMeOH\0,3\C,0.9263673541,0.3823340544,0.4
84771234\C,-0.321852593,0.8853453552,0.8138712835\C,-0.6309318114,2.21
45423524,0.4954971463\C,0.3057112753,3.0285771583,-0.1440711644\C,1.55
23947965,2.5406075549,-0.4766269998\C,1.8952840645,1.1965186185,-0.168
7126912\H,1.1662237421,-0.644076255,0.7188130285\H,-1.6063204722,2.606
5245461,0.7460776051\H,0.0518936563,4.0530926268,-0.3787288058\H,2.279
1634973,3.1697536261,-0.9696878613\C,3.1482834276,0.6936588653,-0.4975
626896\C,3.8515968696,-0.5784344747,-0.3411348746\F,4.0367787422,-0.91
93927699,0.9618024868\F,5.0710396182,-0.5410383645,-0.9126003033\F,3.1
827012905,-1.6201375936,-0.9044205452\C,-1.3464279449,0.001231589,1.50
84394323\C,-2.1905401145,-0.7806714442,0.531327831\H,-2.0118630147,0.6
198381274,2.1051357528\H,-0.8419908212,-0.7020075046,2.1661398397\C,-3
.4450082717,-0.1340056817,0.0242880508\N,-1.9428777132,-1.9575442443,0
.0976524417\O,-0.7674326336,-2.4825471591,0.6116366146\H,-0.7269763723
,-3.3612057148,0.2174143971\O,-3.8099019002,0.9535052451,0.4161259546\
O,-4.101937125,-0.8616828283,-0.8795332152\C,-5.3189906304,-0.27299739

```

```

95,-1.3854365019\H,-5.7106219877,-0.9903584563,-2.0974681301\H,-6.0254
186442,-0.1121522084,-0.5746097795\H,-5.104478284,0.6746013794,-1.8736
825369\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=3-A\HF=-1043.4102304\S2=2.03545
3\S2-1=0.\S2A=2.000599\RMSD=7.980e-09\RMSF=1.171e-05\Dipole=-1.2704218
,0.1393335,-0.2085157\Quadrupole=-4.2837717,5.7208941,-1.4371224,5.097
8886,3.7562445,-2.5295643\PG=C01 [X(C12H10F3N1O3)]\ \@

```

## 8.7 Berechnung der *E/Z*-Isomerisierung von 283

### 283 BR01isomerisierung

```

*****
Gaussian 09: EM64L-G09RevA.02 11-Jun-2009
      7-Aug-2013
*****
%nprocshared=8
Will use up to 8 processors via shared memory.
%mem=6GB
%chk=BR01isomerisierungQST3.chk
-----
# opt=(calcfc,qst3) 6-31g(d) geom=connectivity b97d
-----
1/5=1,10=4,14=-1,18=20,26=3,27=203,38=1,57=2/1,3;
2/9=110,12=2,17=6,18=5,40=1/2;
3/5=1,6=6,7=1,11=2,16=1,25=1,30=1,71=2,74=-42/1,2,3;
4//1;
5/5=2,38=5/2;
8/6=4,10=90,11=11/1;
11/6=1,8=1,9=11,15=111,16=1/1,2,10;
10/6=1,7=6,13=1/2;
6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
7/10=1,18=20,25=1/1,2,3,16;
1/5=1,10=4,14=-1,18=20,27=203/3(2);
2/9=110/2;
99//99;
2/9=110/2;
3/5=1,6=6,7=1,11=2,16=1,25=1,30=1,71=1,74=-42/1,2,3;
4/5=5,16=3/1;
5/5=2,38=5/2;
7//1,2,3,16;
1/5=1,14=-1,18=20,27=203/3(-5);
2/9=110/2;

```

6/7=2,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;

99/9=1/99;

-----

BR01Isomerisierung

-----

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

H	1.24744	2.18821	0.82404
C	1.67732	1.25812	0.45195
C	2.75355	-1.14988	-0.50171
C	0.81232	0.24825	-0.0235
C	3.06352	1.06323	0.44924
C	3.6069	-0.14198	-0.02544
C	1.36594	-0.96032	-0.50152
H	3.72015	1.84968	0.82656
H	4.68783	-0.2957	-0.02123
H	0.71149	-1.74188	-0.88498
H	3.168	-2.08681	-0.87871
C	-0.65571	0.48177	-0.0603
C	-1.59345	-0.71355	0.19052
N	-1.03046	1.68363	-0.37492
F	-1.00206	-1.63644	0.99781
F	-2.75889	-0.37268	0.77896
F	-1.87988	-1.33487	-0.992
O	-2.41031	1.88303	-0.43442
H	-2.45409	2.81898	-0.70425

-----

Title Card Required

-----

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

H	1.30063	1.94875	0.99458
C	1.62533	1.00678	0.55788
C	2.46634	-1.43002	-0.55085
C	0.67381	0.14783	-0.03817
C	2.97746	0.64565	0.59865
C	3.40457	-0.56984	0.04069
C	1.11107	-1.08049	-0.58525
H	3.69895	1.31649	1.0691
H	4.46052	-0.84593	0.06984
H	0.39159	-1.75699	-1.04212

H	2.78802	-2.37849	-0.98515
C	-0.76659	0.51055	-0.0597
C	-1.7948	-0.60568	0.162
N	-1.33018	1.65987	-0.26474
F	-1.37702	-1.45549	1.13835
F	-3.01686	-0.15094	0.50616
F	-1.94552	-1.35097	-0.97889
O	-0.4278	2.69059	-0.53891
H	-1.03454	3.44013	-0.68381

-----

BR01isomerisierungQST3

-----

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

H	1.20754	2.03783	0.94675
C	1.52056	1.01448	0.73923
C	2.29407	-1.62862	0.20824
C	0.55151	0.07486	0.32428
C	2.85967	0.6339	0.88596
C	3.25128	-0.68923	0.62323
C	0.95297	-1.25345	0.05959
H	3.59706	1.36896	1.21456
H	4.29478	-0.98681	0.74412
H	0.21888	-1.98488	-0.27551
H	2.5912	-2.65728	-0.00461
C	-0.85986	0.49886	0.12617
C	-1.97876	-0.50952	0.44605
N	-1.03046	1.68363	-0.37492
F	-1.58772	-1.38038	1.41655
F	-3.11945	0.06722	0.87834
F	-2.27032	-1.24751	-0.66606
O	-1.63463	2.93555	-0.4973
H	-2.06602	3.66631	-0.97752

```
1\1\GINC-LINDEL22\FTS\RB97D\6-31G(d)\C8H6F3N1O1\ALEX\07-Aug-2013\0\#\
opt=(calcfc,qst3) 6-31g(d) geom=connectivity b97d\BR01isomerisierungQS
T3\0,1\H,1.3683619497,2.1150423379,0.3799383027\C,1.6274203619,1.0553
583864,0.4198681781\C,2.249933703,-1.6716036288,0.5174968746\C,0.58793
96164,0.1054583666,0.3186398039\C,2.9569913399,0.6495351279,0.56733033
32\C,3.274798482,-0.7191560056,0.6167985029\C,0.915168364,-1.267498453
```

```
,0.3695174818\H,3.7474911851,1.3990893855,0.6440254691\H,4.3126796424,
-1.038377223,0.7318600779\H,0.138465541,-2.0252254806,0.2953742194\H,2
.4866891261,-2.7369077482,0.5549995995\C,-0.8209672169,0.6040007238,0.
1614405418\C,-1.9620473496,-0.4591420332,0.0527011361\N,-1.143589587,1
.8150284376,0.1129968351\F,-2.0301977174,-1.2529083809,1.1611315563\F,
-3.1687977654,0.1501506774,-0.0846636793\F,-1.7969562528,-1.2828597851
,-1.0231748784\O,-1.4815971053,3.0833231277,0.0635121835\H,-2.46947470
7,3.1205926377,-0.0426292882\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-7
37.37037\RMSD=5.223e-09\RMSF=1.826e-03\Dipole=0.0439666,0.5351087,-0.0
016291\Quadrupole=3.3555457,1.891307,-5.2468527,-5.854019,1.0034955,-0
.7086189\PG=C01 [X(C8H6F3N1O1)]\\@
```

## 8.8 Strukturen der Moleküle für die NMR-Methodenevaluierung

### E-283

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB97D\6-31G(d)\C8H6F3N1O1\ALEX\05-Apr-2013\0\\#
opt freq=noraman 6-31g(d) geom=connectivity b97d\\BR02anti2\\0,1\C,-1
.4529362912,-1.9100805151,-0.0654043302\C,-0.0557477971,-1.8747545342,
0.027594314\C,0.6130339049,-0.6413440384,0.1844633484\C,-0.1451275679,
0.5518757848,0.24289702\C,-1.5438474772,0.5087073977,0.1517093098\C,-2
.2002292792,-0.7222079773,-0.0006313736\H,-1.9599927412,-2.8688533775,
-0.1882796603\H,0.5215949381,-2.7962289246,-0.0242597628\H,0.369933257
8,1.5104097833,0.3312970758\H,-2.1167316271,1.4369553333,0.1892882706\
H,-3.2887797924,-0.7561892058,-0.0736625865\C,2.0979077088,-0.57106686
33,0.2922157518\C,2.9231645699,-1.2586521596,-0.7896103219\F,2.8506860
561,-2.6220611371,-0.6518719902\F,2.4214864187,-0.9611453261,-2.019995
1361\F,4.2253973682,-0.9198907517,-0.7740865725\N,2.7966090847,0.01495
92248,1.2161885632\O,2.1332733407,0.6106240881,2.2607475857\H,1.162108
2752,0.4317880586,2.1864053648\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=
-737.4402765\RMSD=2.759e-09\RMSF=1.199e-05\Dipole=-1.8090425,-0.044724
3,-0.0048594\Quadrupole=1.4788598,2.5133238,-3.9921836,-1.5776675,-2.4
481426,-0.9529584\PG=C01 [X(C8H6F3N1O1)]\\@
```

### Z-283

```
1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB97D\6-31G(d)\C8H6F3N1O1\ALEX\05-Apr-2013\0\\#
opt freq=noraman 6-31g(d) geom=connectivity b97d\\BR02syn2\\0,1\C,-1.
4512112701,-1.921537386,-0.1299166349\C,-0.050871699,-1.9130819711,-0.
1026654428\C,0.6486577401,-0.7207998333,0.1885376882\C,-0.0856278405,0
```

.4570467361,0.4514730819\C,-1.4851786541,0.4432085114,0.421770458\C,-2  
 .1731915896,-0.7455522706,0.1289201046\H,-1.9786488593,-2.851557316,-0  
 .3503470218\H,0.4989098337,-2.8339185338,-0.2924018453\H,0.4564469649,  
 1.3763797612,0.6736772334\H,-2.0388573796,1.3630757397,0.6198682302\H,  
 -3.2645587326,-0.7552264758,0.1006858392\C,2.131066012,-0.6950433304,0  
 .2819091428\C,3.0022772978,-1.4626277072,-0.7295727559\F,2.2685314173,  
 -1.9751602718,-1.7540528164\F,3.9383221348,-0.6566841128,-1.2870757739  
 \F,3.6393593813,-2.5016469416,-0.1270819346\N,2.6275983361,-0.00457843  
 86,1.2625330999\O,4.0240112146,0.004204898,1.305874843\H,4.1885059623,  
 0.5338616825,2.1074958047\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-737.  
 4402937\RMSD=8.382e-09\RMSF=3.169e-05\Dipole=-0.5369211,0.3709413,0.50  
 17322\Quadrupole=1.9005254,0.9992673,-2.8997927,2.4590276,3.6770323,2.  
 6291228\PG=C01 [X(C8H6F3N1O1)]\@

## 7

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB97D\6-31G(d)\C15H13F3O2\ALEX\12-Apr-2013\0\#\#  
 opt freq=noraman 6-31g(d) geom=connectivity b97d\BR22syn\0,1\C,-1.0  
 558698335,-0.2817092931,-0.6642348427\C,0.2320447846,-0.2149936588,-1.  
 238284425\C,1.0928622539,0.8279404081,-0.8951276635\C,0.693084992,1.82  
 01628363,0.0196281257\C,-0.583228331,1.7433793787,0.5941795189\C,-1.46  
 35099389,0.7062341432,0.255731909\H,0.5296902742,-0.9864072914,-1.9491  
 750989\H,2.0896845595,0.8741408159,-1.3400272909\H,-0.8946353937,2.510  
 2104056,1.3034304355\H,-2.4530293135,0.6753406877,0.7091635924\C,-3.14  
 23135171,-1.4431827038,-0.5184344527\H,-3.5803431619,-2.343589129,-0.9  
 670381852\H,-3.1064438691,-1.5510611158,0.5800858254\H,-3.7541873251,-  
 0.5603581438,-0.7755249884\C,1.6512424366,2.9283694445,0.4111323106\H,  
 2.4111015678,3.0735382985,-0.3767628044\C,2.4422559823,2.5763980755,1.  
 6899370931\F,1.6307683829,2.3907028229,2.75840125\F,3.1391646091,1.426  
 5051209,1.4803975973\F,3.3342873627,3.5481911173,2.0037522673\O,1.0030  
 307321,4.1663826693,0.7070090555\O,-1.8271921936,-1.3368958993,-1.0695  
 265443\C,0.5208754079,4.9168107557,-0.3465453385\C,-0.0221725748,6.164  
 8450222,0.0152390458\C,0.5462978525,4.5186678178,-1.6957041025\C,-0.53  
 11747215,7.0138486332,-0.9730820155\H,-0.0278715531,6.4484097559,1.068  
 3876577\C,0.0325604644,5.3856458022,-2.6751722319\H,0.9321586812,3.543  
 5466735,-1.9868825301\C,-0.5056867564,6.631313296,-2.3260637615\H,-0.9  
 474224486,7.9810774978,-0.6837284175\H,0.0521334157,5.0702548453,-3.72  
 04897893\H,-0.9035591774,7.295465381,-3.0951394215\\Version=EM64L-G09R  
 evA.02\State=1-A\HF=-1028.7127216\RMSD=5.338e-09\RMSF=6.457e-06\Dipole  
 =-0.9838422,-0.3935667,-0.5802433\Quadrupole=2.5109038,0.9229167,-3.43  
 38205,3.2523573,-4.3282512,-0.3123894\PG=C01 [X(C15H13F3O2)]\@



284

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB97D\6-31G(d)\C9H9F3N2\ALEX\11-Apr-2013\0\#\# o
pt freq=noraman 6-31g(d) geom=connectivity b97d\BS04anti2\0,1\C,-1.2
627010224,1.4774228757,-0.9716666827\C,0.1363658449,1.4473362274,-0.95
96181913\C,0.8300964854,1.29108442,0.2565371757\C,0.1018615245,1.16307
1917,1.4512254647\C,-1.299015508,1.1970417331,1.4288197163\C,-2.003583
0459,1.3583244745,0.2212778863\H,-1.7904292839,1.5920019407,-1.9217575
93\H,-1.856630618,1.0950447054,2.3629948749\C,2.33464076,1.2315145275,
0.274207032\C,3.0367546989,2.5218206602,-0.1779814722\F,2.790474113,2.
7912858883,-1.4877355461\F,2.5923980889,3.5756834163,0.5548601128\F,4.
386486531,2.4551717616,-0.0245121682\C,-3.5170952204,1.4209873089,0.20
06159745\H,-3.86720481,2.4628243548,0.0949622462\H,-3.9288632184,0.851
7981409,-0.6483485932\H,-3.9465798507,1.0173935251,1.1303310731\N,3.04
90111604,0.0208889347,-0.1220553943\H,2.3386095922,-0.721320575,-0.202
1594894\N,2.9476431761,0.4417813327,1.3267684456\H,3.8821810219,0.8241
147631,1.5248897619\H,0.6410428127,1.0220314582,2.3880747974\H,0.69150
3028,1.5428654688,-1.8925133409\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF
=-756.8693246\RMSD=5.736e-09\RMSF=5.404e-06\Dipole=-0.9361283,-0.20114
58,0.0950699\Quadrupole=2.4232403,-3.329732,0.9064918,0.5881065,2.1461
842,0.6602834\PG=C01 [X(C9H9F3N2)]\@

```

276

```

1\1\GINC-LINDEL22\FOpt\RB97D\6-31G(d)\C11H11F3O2\ALEX\07-Apr-2013\0\#\#
opt freq=noraman 6-31g(d) geom=connectivity b97d\KS02syn\0,1\C,-1.3
354947076,0.1399865766,0.1392056945\C,0.0521810176,-0.0014771664,0.082
8614828\C,0.8675773904,1.1685891211,0.0159549669\C,0.2611386524,2.4571
500825,-0.0181708302\C,-1.1351989614,2.5635767533,0.0762342227\C,-1.93
89044976,1.4122426521,0.1556316406\H,-1.9774261778,-0.7417442638,0.158
7120772\H,-1.5816918355,3.5569070087,0.0798638511\C,-3.962627827,2.688
3255825,0.2353851086\H,-5.0337347197,2.4631359124,0.3077032343\H,-3.64
7423003,3.2996387147,1.0987442018\H,-3.7560448621,3.2415885896,-0.6971
025611\O,-3.3006423717,1.4182658539,0.236272488\C,2.3527507898,1.09932
55679,-0.0516846178\C,0.6237678383,-1.4072572849,0.0165218544\H,1.4659
190746,-1.4725472163,-0.6861381142\H,0.9914988038,-1.7390886337,0.9984
360503\H,-0.1524898578,-2.1141219413,-0.310852131\C,1.0673572862,3.739
1403664,-0.1278252574\H,1.9324931248,3.7401172182,0.5523314705\H,1.471
0489769,3.8590477134,-1.1441095181\H,0.4356585071,4.6088161264,0.10711
31695\C,3.1385818498,0.238295054,1.0124710544\O,3.0441891312,1.7487785
454,-0.8244983291\F,2.3813766915,-0.0892019346,2.0950634365\F,3.608000

```

```
6432,-0.9139126426,0.4613030999\F,4.1999980404,0.9456098216,1.46010629
1\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-875.2085941\RMSD=3.979e-09\R
MSF=1.041e-05\Dipole=-1.6607191,0.5026145,0.1152517\Quadrupole=-0.2634
134,4.6384937,-4.3750803,-5.4717761,1.4840048,1.049455\PG=C01 [X(C11H1
1F3O2)]\\@
```

## 8.9 NMR-Berechnungen

### Z-283

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C8H6F3N1O1\ALEX\31-May-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\\BR01syn1\\0,1\H,0,1.24744,2.188206,0.824039\C,0,1.677316,
1.258123,0.451951\C,0,2.753548,-1.14988,-0.50171\C,0,0.812322,0.248248
,-0.023496\C,0,3.063524,1.063226,0.449238\C,0,3.606901,-0.141975,-0.02
5436\C,0,1.365944,-0.960324,-0.501524\H,0,3.720151,1.849682,0.82656\H,
0,4.687827,-0.295696,-0.021225\H,0,0.711494,-1.741879,-0.88498\H,0,3.1
68001,-2.086811,-0.878708\C,0,-0.655707,0.481774,-0.060303\C,0,-1.5934
49,-0.713553,0.190518\N,0,-1.030456,1.683627,-0.374919\F,0,-1.002063,-
1.636443,0.997809\F,0,-2.75889,-0.372684,0.778959\F,0,-1.879884,-1.334
867,-0.991996\O,0,-2.410312,1.88303,-0.434424\H,0,-2.454085,2.818982,-
0.704246\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-738.1470326\RMSD=2.69
5e-09\Dipole=0.8575697,0.6817775,-0.1494246\Quadrupole=1.2744139,3.467
1696,-4.7415835,-4.4763745,1.3679244,1.3931214\PG=C01 [X(C8H6F3N1O1)]\
\\@
```

### E-283

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C8H6F3N1O1\ALEX\31-May-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\\BR01anti1\\0,1\H,0,1.30063,1.948749,0.994575\C,0,1.625325
,1.006779,0.557878\C,0,2.466337,-1.430015,-0.550849\C,0,0.673813,0.147
832,-0.038173\C,0,2.977455,0.645651,0.598649\C,0,3.404569,-0.569835,0.
040692\C,0,1.111071,-1.080485,-0.585253\H,0,3.698952,1.316493,1.069095
\H,0,4.460521,-0.845934,0.069838\H,0,0.391591,-1.756989,-1.042118\H,0,
2.788015,-2.378494,-0.985145\C,0,-0.76659,0.510551,-0.059698\C,0,-1.79
4799,-0.605681,0.162001\N,0,-1.330176,1.659874,-0.264744\F,0,-1.377021
,-1.455492,1.138354\F,0,-3.016859,-0.150936,0.506161\F,0,-1.945521,-1.
350973,-0.978894\O,0,-0.427801,2.690593,-0.538913\H,0,-1.034543,3.4401
3,-0.683806\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-738.1514733\RMSD=2
.092e-09\Dipole=1.1536733,0.6331931,-0.0965624\Quadrupole=-0.7098103,4
.9089114,-4.1991011,-3.6347643,1.4804714,1.7090314\PG=C01 [X(C8H6F3N1O
1)]\\@
```

**E-285-1**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H12F3N1O3S1\ALEX\04-Jun
-2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge
om=connectivity\BR02E1\0,1\H,0,2.526114,-1.993375,-0.585944\C,0,3.08
0725,-1.353243,0.096675\C,0,4.534731,0.297604,1.840731\C,0,2.673018,-0
.013009,0.292128\C,0,4.20363,-1.854021,0.765676\C,0,4.931038,-1.034465
,1.643422\C,0,3.420227,0.809948,1.166544\H,0,4.510034,-2.888196,0.5988
99\H,0,5.802964,-1.430516,2.167682\H,0,3.124812,1.844823,1.325576\H,0,
5.095496,0.942851,2.519445\C,0,1.501648,0.531827,-0.436483\C,0,1.54840
5,1.994351,-0.906791\N,0,0.380586,-0.030873,-0.75285\F,0,2.767678,2.29
2621,-1.423973\F,0,0.618036,2.287272,-1.838443\F,0,1.339725,2.83793,0.
152533\O,0,0.239557,-1.332909,-0.26546\S,0,-1.307707,-1.958022,-0.8196
29\O,0,-1.33834,-1.846433,-2.281852\O,0,-1.357865,-3.242288,-0.113806\C
,0,-2.458972,-0.793375,-0.095109\C,0,-4.230137,1.035834,1.066966\C,0,
-3.055023,-1.10947,1.135333\C,0,-2.717391,0.418194,-0.756284\C,0,-3.60
3527,1.324335,-0.162637\C,0,-3.942877,-0.188732,1.703836\H,0,-2.828944
,-2.056037,1.625095\H,0,-2.224754,0.642952,-1.700084\H,0,-3.811216,2.2
74199,-0.659737\H,0,-4.419561,-0.422129,2.658375\C,0,-5.212534,2.01069
3,1.679961\H,0,-4.989259,3.045373,1.378273\H,0,-5.198027,1.954227,2.77
9285\H,0,-6.241978,1.784093,1.351217\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1
-A\HF=-1557.2644659\RMSD=2.561e-09\Dipole=-0.3231343,1.2168734,1.89741
74\Quadrupole=19.0328166,-12.0964968,-6.9363198,-12.3166566,-1.7976912
,-1.4534064\PG=C01 [X(C15H12F3N1O3S1)]\@

```

**E-285-2**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H12F3N1O3S1\ALEX\01-Jun
-2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge
om=connectivity\BR02E2\0,1\H,0,-2.524887,-1.994848,-0.581114\C,0,-3.
081236,-1.353082,0.098544\C,0,-4.539712,0.302008,1.834833\C,0,-2.67383
2,-0.012467,0.292039\C,0,-4.206089,-1.852114,0.76556\C,0,-4.935767,-1.
030415,1.63941\C,0,-3.423258,0.812607,1.162566\H,0,-4.512258,-2.88659,
0.600241\H,0,-5.809261,-1.425081,2.162097\H,0,-3.128091,1.84779,1.3200
45\H,0,-5.102228,0.948892,2.510531\C,0,-1.500708,0.530529,-0.435027\C,
0,-1.545885,1.99211,-0.908438\N,0,-0.379175,-0.03309,-0.748039\F,0,-1.
33912,2.837776,0.149664\F,0,-0.613353,2.2828,-1.838655\F,0,-2.763852,2
.289922,-1.428864\O,0,-0.238711,-1.333884,-0.257466\S,0,1.307436,-1.96
1562,-0.812327\O,0,1.358418,-3.243637,-0.102588\O,0,1.334708,-1.85463,
-2.274981\C,0,2.460038,-0.79456,-0.093553\C,0,4.241996,1.03346,1.05403
6\C,0,3.070519,-1.113707,1.128592\C,0,2.713877,0.417178,-0.756874\C,0,
3.606738,1.321664,-0.171652\C,0,3.965804,-0.194353,1.688588\H,0,2.8558

```

```
, -2.064535, 1.615181\H, 0, 2.217875, 0.639858, -1.699377\H, 0, 3.816533, 2.268
04, -0.674573\H, 0, 4.460078, -0.433483, 2.63257\C, 0, 5.182538, 2.036129, 1.68
7708\H, 0, 5.723679, 2.61448, 0.923088\H, 0, 5.918207, 1.539326, 2.338387\H, 0,
4.621275, 2.755575, 2.309413\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-155
7.2644142\RMSD=2.387e-09\Dipole=0.2930788, 1.2411636, 1.9017456\Quadrupo
le=18.6264992, -11.8247173, -6.8017819, 12.360792, 1.8426599, -1.3208762\PG
=C01 [X(C15H12F3N1O3S1)]\@
```

**E-285-3**

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H12F3N1O3S1\ALEX\01-Jun
-2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge
om=connectivity\BR02E3\0,1\H, 0, -0.540616, 1.206713, -1.527345\C, 0, -1.2
11153, 1.783518, -0.893577\C, 0, -2.955913, 3.276883, 0.719702\C, 0, -2.137177
, 1.114436, -0.061288\C, 0, -1.164653, 3.182438, -0.916458\C, 0, -2.031198, 3.9
34144, -0.106737\C, 0, -3.017025, 1.87814, 0.738545\H, 0, -0.450184, 3.685801,
-1.570622\H, 0, -1.988922, 5.025006, -0.123375\H, 0, -3.740929, 1.377592, 1.37
8475\H, 0, -3.635778, 3.853063, 1.350003\C, 0, -2.208947, -0.369468, -0.052705
\C, 0, -3.597419, -1.026112, -0.002417\N, 0, -1.254498, -1.242512, -0.067005\F
, 0, -4.104427, -0.959613, 1.268056\F, 0, -4.462804, -0.361622, -0.813475\F, 0,
-3.591651, -2.320303, -0.368971\O, 0, 0.019297, -0.649842, -0.040905\S, 0, 1.2
1487, -1.930997, -0.03678\O, 0, 1.089884, -2.669569, 1.225787\O, 0, 1.169159, -
2.600965, -1.342771\C, 0, 2.602548, -0.796835, 0.034104\C, 0, 4.746414, 0.9992
6, 0.145115\C, 0, 3.057563, -0.35538, 1.285666\C, 0, 3.190814, -0.363508, -1.16
3112\C, 0, 4.262285, 0.535249, -1.094835\C, 0, 4.129267, 0.543645, 1.328438\H,
0, 2.581726, -0.713304, 2.198215\H, 0, 2.817592, -0.729401, -2.119301\H, 0, 4.7
32882, 0.882332, -2.017211\H, 0, 4.494955, 0.898594, 2.294299\C, 0, 5.926658, 1
.945033, 0.207821\H, 0, 6.006484, 2.54666, -0.710331\H, 0, 6.869941, 1.382125,
0.318952\H, 0, 5.847236, 2.626526, 1.068812\\Version=EM64L-G09RevA.02\Stat
e=1-A\HF=-1557.2625269\RMSD=5.672e-09\Dipole=2.1740515, 3.4584299, 0.049
927\Quadrupole=11.7655049, -8.8540558, -2.9114491, 2.0511219, -2.4188113, 0
.1150596\PG=C01 [X(C15H12F3N1O3S1)]\@
```

**E-285-4**

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H12F3N1O3S1\ALEX\01-Jun
-2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge
om=connectivity\BR02E4\0,1\H, 0, 0.547893, 1.200031, -1.537159\C, 0, 1.214
19, 1.779826, -0.901638\C, 0, 2.948357, 3.280435, 0.716342\C, 0, 2.135368, 1.11
4542, -0.060981\C, 0, 1.167318, 3.178611, -0.930524\C, 0, 2.028583, 3.933949, -
0.118513\C, 0, 3.00989, 1.881785, 0.741238\H, 0, 0.456884, 3.679041, -1.59131\
H, 0, 1.986124, 5.024721, -0.139988\H, 0, 3.730111, 1.384101, 1.387519\H, 0, 3.6
24105, 3.859459, 1.348458\C, 0, 2.20812, -0.369326, -0.047269\C, 0, 3.596799, -
```

```

1.024622,0.012052\N,0,1.254286,-1.242974,-0.064373\F,0,4.097971,-0.952
239,1.284575\F,0,3.593826,-2.320379,-0.348879\F,0,4.465248,-0.362806,-
0.79788\O,0,-0.019893,-0.650898,-0.044816\S,0,-1.215,-1.93251,-0.05623
8\O,0,-1.167808,-2.586028,-1.370514\O,0,-1.090569,-2.686676,1.197075\C
,0,-2.602648,-0.799101,0.027622\C,0,-4.752293,0.988731,0.160105\C,0,-3
.189321,-0.349801,-1.164282\C,0,-3.06586,-0.382249,1.284752\C,0,-4.141
9,0.510705,1.338312\C,0,-4.265311,0.543028,-1.085199\H,0,-2.816527,-0.
704776,-2.124751\H,0,-2.597652,-0.760234,2.193142\H,0,-4.519277,0.8400
13,2.30878\H,0,-4.739758,0.896257,-2.003213\C,0,-5.896371,1.977267,0.2
35159\H,0,-6.538273,1.777934,1.107144\H,0,-6.516966,1.941602,-0.672897
\H,0,-5.513454,3.007784,0.337338\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\H
F=-1557.2625139\RMSD=6.002e-09\Dipole=-2.1493606,3.4844017,0.0693168\Q
uadrupole=11.279256,-8.530112,-2.7491439,-2.2725463,2.2244684,-0.02854
8\PG=C01 [X(C15H12F3N1O3S1)]\@

```

### Z-285-1

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H12F3N1O3S1\ALEX\06-Aug
-2013\0\#\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge
om=connectivity\BR02Z1B\0,1\H,0,2.931278,-1.892511,-1.097974\C,0,3.6
97296,-1.277894,-0.625195\C,0,5.645609,0.329124,0.598462\C,0,3.325451,
-0.040708,-0.053238\C,0,5.030114,-1.701877,-0.584103\C,0,6.009127,-0.8
99857,0.025796\C,0,4.313827,0.760675,0.560299\H,0,5.306194,-2.656776,-
1.035288\H,0,7.049511,-1.229853,0.052321\H,0,4.038684,1.70937,1.018442
\H,0,6.399408,0.954561,1.080366\C,0,1.898724,0.378056,-0.06817\C,0,1.5
85011,1.885366,-0.149336\N,0,1.033717,-0.578839,0.048081\F,0,2.530563,
2.535077,-0.87935\F,0,0.393362,2.167924,-0.71425\F,0,1.596053,2.422975
,1.105873\O,0,-0.307534,-0.173515,0.040624\S,0,-1.286913,-1.622686,0.1
81825\O,0,-1.072428,-2.430302,-1.026354\O,0,-1.09648,-2.172924,1.52999
2\C,0,-2.844454,-0.742095,0.080404\C,0,-5.270693,0.643777,-0.077588\C,
0,-3.452722,-0.296894,1.263249\C,0,-3.416648,-0.511988,-1.179886\C,0,-
4.629634,0.182803,-1.246069\C,0,-4.665912,0.395791,1.17131\H,0,-2.9849
7,-0.495003,2.22718\H,0,-2.92141,-0.874149,-2.080304\H,0,-5.088464,0.3
71754,-2.21891\H,0,-5.152853,0.750414,2.082149\C,0,-6.598546,1.365549,
-0.162791\H,0,-6.67027,1.961449,-1.085661\H,0,-6.746568,2.033609,0.699
205\H,0,-7.433509,0.643155,-0.170717\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1
-A\HF=-1557.2585138\RMSD=7.494e-09\Dipole=-1.1061017,1.1827654,-0.2177
133\Quadrupole=29.9689567,-19.638,-10.3309568,-9.003349,1.670719,3.894
4597\PG=C01 [X(C15H12F3N1O3S1)]\@

```

### Z-285-2

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H12F3N1O3S1\ALEX\06-Aug

```

```
-2013\0\#\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge
om=connectivity\BR02Z2B\0,1\H,0,1.667728,0.795105,2.246637\C,0,2.304
799,1.269459,1.499851\C,0,3.957251,2.449463,-0.43651\C,0,2.433643,0.66
5985,0.228638\C,0,2.995191,2.450352,1.794224\C,0,3.824112,3.044507,0.8
27792\C,0,3.27005,1.266749,-0.737982\H,0,2.895443,2.901561,2.783302\H,
0,4.367371,3.962308,1.061175\H,0,3.371232,0.818164,-1.724825\H,0,4.596
84,2.906869,-1.193642\C,0,1.658563,-0.564203,-0.082828\C,0,2.278235,-1
.587019,-1.054696\N,0,0.48763,-0.636479,0.464746\F,0,3.629049,-1.62803
5,-0.904721\F,0,1.822145,-2.84235,-0.891779\F,0,2.021556,-1.205334,-2.
342063\O,0,-0.254842,-1.779925,0.168631\S,0,-1.768931,-1.685896,1.0549
11\O,0,-2.441564,-2.901647,0.588896\O,0,-1.455203,-1.429803,2.465175\C
,0,-2.522371,-0.232577,0.327766\C,0,-3.654142,2.039167,-0.853312\C,0,-
2.235412,1.030939,0.867371\C,0,-3.353648,-0.38874,-0.792005\C,0,-3.916
648,0.754401,-1.37119\C,0,-2.806931,2.158689,0.267093\H,0,-1.580139,1.
119626,1.731713\H,0,-3.55442,-1.382931,-1.190081\H,0,-4.569308,0.64991
5,-2.240608\H,0,-2.591368,3.149587,0.672427\C,0,-4.292166,3.264473,-1.
472112\H,0,-4.473341,3.120056,-2.548204\H,0,-3.659067,4.155024,-1.3386
58\H,0,-5.266539,3.477002,-0.998178\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-
A\HF=-1557.2600402\RMSD=2.604e-09\Dipole=-0.25498,3.2644858,-0.9286476
\Quadrupole=7.857498,-3.6084353,-4.2490628,-4.1641749,8.7518677,3.4639
834\PG=C01 [X(C15H12F3N1O3S1)]\@
```

### Z-285-3

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H12F3N1O3S1\ALEX\06-Aug
-2013\0\#\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge
om=connectivity\BR02Z3B\0,1\H,0,-1.667061,0.787777,2.248048\C,0,-2.3
05224,1.262716,1.502569\C,0,-3.960462,2.444243,-0.430479\C,0,-2.433648
,0.6618,0.2301\C,0,-2.997381,2.441856,1.799816\C,0,-3.8277,3.036769,0.
835052\C,0,-3.271474,1.263303,-0.734835\H,0,-2.897889,2.891076,2.78982
4\H,0,-4.372345,3.953179,1.070666\H,0,-3.372433,0.816663,-1.722586\H,0
,-4.601183,2.902239,-1.1863\C,0,-1.656703,-0.566488,-0.084312\C,0,-2.2
74853,-1.588094,-1.058346\N,0,-0.485591,-0.638155,0.462967\F,0,-2.0188
83,-1.203086,-2.344902\F,0,-1.816701,-2.843031,-0.898264\F,0,-3.625583
,-1.631597,-0.908388\O,0,0.258719,-1.779717,0.16439\S,0,1.771991,-1.68
583,1.052287\O,0,1.456254,-1.433378,2.462745\O,0,2.446551,-2.899689,0.
584176\C,0,2.523326,-0.229714,0.328451\C,0,3.659851,2.045679,-0.841392
\C,0,3.364466,-0.38305,-0.784241\C,0,2.233642,1.032264,0.870194\C,0,2.
809288,2.161627,0.276953\C,0,3.93176,0.761682,-1.356227\H,0,3.575467,-
1.376913,-1.17781\H,0,1.579263,1.118023,1.7355\H,0,2.598007,3.150536,0
.689344\H,0,4.598764,0.658412,-2.214748\C,0,4.250516,3.278255,-1.49201
\H,0,4.393562,4.0873,-0.759514\H,0,3.578927,3.660633,-2.280622\H,0,5.2
20083,3.05604,-1.963426\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1557.2
```

60025\RMSD=2.741e-09\Dipole=0.2197091,3.2696603,-0.9433374\Quadrupole=  
7.4839757,-3.4530375,-4.0309382,4.0151643,-8.8557209,3.2913282\PG=C01  
[X(C15H12F3N1O3S1)]\@

**Z-285-4**

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H12F3N1O3S1\ALEX\06-Aug-  
2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge  
om=connectivity\BR02Z4B\0,1\H,0,-0.493921,1.957769,-0.144309\C,0,-1.  
574367,1.997687,-0.284622\C,0,-4.359493,2.071451,-0.620236\C,0,-2.3284  
72,0.811916,-0.138475\C,0,-2.210545,3.204416,-0.596516\C,0,-3.604683,3  
.246134,-0.765143\C,0,-3.729817,0.860504,-0.306689\H,0,-1.618872,4.116  
238,-0.699703\H,0,-4.099865,4.189361,-1.003897\H,0,-4.320054,-0.049004  
, -0.206949\H,0,-5.442438,2.095068,-0.754556\C,0,-1.636711,-0.471761,0.  
151534\C,0,-2.371416,-1.5118,1.020354\N,0,-0.480353,-0.620442,-0.41115  
6\F,0,-3.153181,-0.892534,1.945837\F,0,-3.191088,-2.266349,0.232166\F,  
0,-1.549417,-2.342022,1.690335\O,0,0.185184,-1.815084,-0.125985\S,0,1.  
703125,-1.813772,-1.007935\O,0,2.333712,-3.027798,-0.482136\O,0,1.4106  
65,-1.611437,-2.430889\C,0,2.496919,-0.351723,-0.339864\C,0,3.682629,1  
.940098,0.747562\C,0,3.26184,-0.469577,0.83014\C,0,2.308895,0.882535,-  
0.980888\C,0,2.908747,2.020683,-0.428467\C,0,3.854206,0.68244,1.361155  
\H,0,3.396506,-1.443333,1.300239\H,0,1.714053,0.938333,-1.890867\H,0,2  
.780254,2.987595,-0.919951\H,0,4.462457,0.605444,2.264844\C,0,4.299234  
,3.183427,1.35202\H,0,4.526297,3.933389,0.578963\H,0,5.227405,2.946275  
,1.894006\H,0,3.605549,3.650426,2.073079\Version=EM64L-G09RevA.02\Sta  
te=1-A\HF=-1557.2593398\RMSD=2.923e-09\Dipole=0.386534,3.3705198,0.954  
2721\Quadrupole=11.264948,-2.5699764,-8.6949717,6.6652764,10.2791314,-  
4.0802073\PG=C01 [X(C15H12F3N1O3S1)]\@

**286**

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C8H7F3N2\ALEX\31-May-2013\  
0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=con  
nectivity\BR03\0,1\H,0,-0.642357,-1.521875,-1.393658\C,0,-1.275981,-  
0.876727,-0.785684\C,0,-2.903722,0.787007,0.783855\C,0,-0.715153,0.232  
706,-0.123283\C,0,-2.645289,-1.149564,-0.661258\C,0,-3.461375,-0.32016  
4,0.124896\C,0,-1.534651,1.064578,0.660169\H,0,-3.074307,-2.009169,-1.  
179838\H,0,-4.52765,-0.534678,0.221054\H,0,-1.091618,1.92908,1.154637\  
H,0,-3.534547,1.435826,1.39467\C,0,0.751387,0.544858,-0.27554\C,0,1.70  
1021,-0.518256,0.29904\F,0,1.398271,-0.758111,1.60129\F,0,1.600241,-1.  
693792,-0.376213\F,0,3.002731,-0.129149,0.244586\N,0,1.265219,1.18107,  
-1.48505\H,0,0.442664,1.491657,-2.022522\N,0,1.136492,1.941317,-0.1844  
88\H,0,2.107219,1.995294,0.152289\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\

HF=-718.2677769\RMSD=6.183e-09\Dipole=-1.0600074,0.204537,-0.0942846\Q  
uadrupole=2.0283549,-0.903617,-1.1247379,2.2479077,1.3156668,2.9690344  
\PG=C01 [X(C8H7F3N2)]\ \@

**287**

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C8H5F3N2\ALEX\03-Jun-2013\  
0\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=con  
nectivity\BR04\0,1\H,0,0.404997,-1.938637,-0.001203\C,0,1.137869,-1.  
135785,-0.000623\C,0,3.068934,0.900867,0.000443\C,0,0.722678,0.214116,  
-0.000279\C,0,2.501259,-1.455144,-0.000348\C,0,3.473172,-0.442147,0.00  
021\C,0,1.706982,1.228974,0.000198\H,0,2.802889,-2.504205,-0.000622\H,  
0,4.534266,-0.697944,0.000427\H,0,1.409889,2.277474,0.000351\H,0,3.812  
681,1.699775,0.000826\C,0,-0.717485,0.596727,-0.000504\C,0,-1.80676,-0  
.468811,0.000173\F,0,-1.707878,-1.270854,-1.095493\F,0,-1.707572,-1.26  
9406,1.096832\F,0,-3.041919,0.086054,-0.000071\N,0,-1.09766,1.901365,0  
.618214\N,0,-1.097809,1.901294,-0.619187\Version=EM64L-G09RevA.02\Sta  
te=1-A\HF=-717.0411822\RMSD=1.839e-09\Dipole=1.2103243,-0.130694,-0.00  
02376\Quadrupole=3.2605935,1.2317047,-4.4922982,0.06439,0.0015247,0.00  
2472\PG=C01 [X(C8H5F3N2)]\ \@

**58-1**

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C7H10F3N1O1\ALEX\31-May-20  
13\0\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=  
connectivity\BR10conf1\0,1\H,0,-0.053488,-1.681245,0.86092\C,0,0.833  
661,-1.048064,0.801326\C,0,3.017704,-0.584045,-0.401054\C,0,1.625609,1  
.270855,0.630742\C,0,2.601862,0.899021,-0.503815\C,0,1.780106,-1.50303  
6,-0.32725\H,0,3.620482,-0.724777,0.514689\H,0,2.116818,1.144629,1.610  
957\H,0,2.098442,1.084925,-1.4672\H,0,1.220645,-1.468843,-1.276325\H,0  
,1.352999,-1.107745,1.773617\H,0,3.654266,-0.865377,-1.255171\H,0,1.26  
6589,2.301514,0.538361\H,0,3.48604,1.555533,-0.455687\H,0,2.08122,-2.5  
48679,-0.150064\N,0,0.458724,0.36636,0.605714\C,0,-0.711341,0.837403,0  
.072325\O,0,-0.913827,2.000852,-0.267956\C,0,-1.876221,-0.19967,-0.089  
149\F,0,-2.978485,0.399019,-0.560685\F,0,-2.198007,-0.795838,1.097032\  
F,0,-1.531591,-1.191631,-0.968479\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\  
HF=-702.5213122\RMSD=7.390e-09\Dipole=1.9597125,-1.0383343,0.5165457\Q  
uadrupole=1.2307349,-2.7219338,1.4911988,2.314798,0.0930406,0.8233932\  
PG=C01 [X(C7H10F3N1O1)]\ \@

**58-2**

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C7H10F3N1O1\ALEX\31-May-20  
13\0\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=



```
connectivity\BR10conf2\0,1\H,0,-1.353511,-1.107914,1.773813\C,0,-0.8
3398,-1.048317,0.801591\C,0,-3.01758,-0.58372,-0.401477\C,0,-1.62555,1
.270802,0.631079\C,0,-2.601225,0.899289,-0.503994\C,0,-1.780253,-1.503
067,-0.327235\H,0,-3.653952,-0.864853,-1.255812\H,0,-1.266296,2.301438
,0.539244\H,0,-3.485262,1.556067,-0.45667\H,0,-2.081661,-2.548672,-0.1
50231\H,0,0.053107,-1.681574,0.861439\H,0,-3.620784,-0.724238,0.514075
\H,0,-2.117082,1.144393,1.611132\H,0,-2.097083,1.084984,-1.467096\H,0,
-1.220389,-1.469005,-1.2761\N,0,-0.45872,0.366082,0.606185\C,0,0.71119
4,0.837043,0.072294\O,0,0.913599,2.000581,-0.26784\C,0,1.87615,-0.1995
1,-0.089179\F,0,2.978286,0.399208,-0.560891\F,0,1.531442,-1.191558,-0.
968578\F,0,2.198342,-0.795757,1.096931\Version=EM64L-G09RevA.02\State
=1-A\HF=-702.5213028\RMSD=7.388e-09\Dipole=-1.9597054,-1.0379727,0.516
582\Quadrupole=1.2313034,-2.7212767,1.4899732,-2.3123476,-0.0935347,0.
8227591\PG=C01 [X(C7H10F3N1O1)]\@
```

## 292-1

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H10F6N2\ALEX\01-Jun-201
3\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR11conf1\0,1\H,0,0.082302,4.364378,0.149994\C,0,-0.9029
65,4.08698,-0.218773\C,0,-3.445051,3.410165,-1.198229\C,0,-1.227086,2.
727976,-0.434363\C,0,-1.840567,5.090523,-0.495032\C,0,-3.112699,4.7591
66,-0.985086\C,0,-2.514564,2.403926,-0.923321\H,0,-1.571735,6.135337,-
0.328604\H,0,-3.842188,5.544019,-1.19428\H,0,-2.772032,1.355095,-1.071
368\H,0,-4.436037,3.141481,-1.56919\C,0,-0.255441,1.640293,-0.172807\C
,0,0.879375,1.900178,0.830752\N,0,-0.413026,0.512163,-0.788093\N,0,0.4
13026,-0.512163,-0.788093\C,0,0.255441,-1.640293,-0.172807\C,0,1.22708
6,-2.727976,-0.434363\C,0,3.112699,-4.759166,-0.985086\C,0,2.514564,-2
.403926,-0.923321\C,0,0.902965,-4.08698,-0.218773\C,0,1.840567,-5.0905
23,-0.495032\C,0,3.445051,-3.410165,-1.198229\H,0,2.772032,-1.355095,-
1.071368\H,0,-0.082302,-4.364378,0.149994\H,0,1.571735,-6.135337,-0.32
8604\H,0,4.436037,-3.141481,-1.56919\H,0,3.842188,-5.544019,-1.19428\F
,0,1.491613,0.765556,1.246734\F,0,0.413026,2.536354,1.936738\F,0,1.838
804,2.697987,0.273334\C,0,-0.879375,-1.900178,0.830752\F,0,-1.838804,-
2.697987,0.273334\F,0,-0.413026,-2.536354,1.936738\F,0,-1.491613,-0.76
5556,1.246734\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1324.653359\RMSD
=4.175e-09\Dipole=0.,0.,-0.5423493\Quadrupole=1.6554456,11.2611709,-12
.9166165,-10.3494542,0.,0.\PG=C02 [X(C16H10F6N2)]\@
```

## 292-2

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H10F6N2\ALEX\01-Jun-201
3\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
```

```

onnectivity\BR11conf2\0,1\H,0,-1.595321,-2.23691,1.383034\C,0,-1.183
273,-2.207898,2.390807\C,0,-0.073757,-2.128445,4.964599\C,0,-0.327909,
-1.133515,2.746121\C,0,-1.484587,-3.212981,3.312744\C,0,-0.932517,-3.1
78305,4.605392\C,0,0.225442,-1.111766,4.049731\H,0,-2.153525,-4.025881
,3.023911\H,0,-1.169335,-3.96435,5.325241\H,0,0.905068,-0.316729,4.346
393\H,0,0.369588,-2.098881,5.961605\C,0,-0.007308,-0.104995,1.726127\C
,0,0.524909,1.26192,2.240157\N,0,-0.161779,-0.462026,0.48171\N,0,0.161
779,0.462026,-0.48171\C,0,0.007308,0.104995,-1.726127\C,0,0.327909,1.1
33515,-2.746121\C,0,0.932517,3.178305,-4.605392\C,0,1.183273,2.207898,
-2.390807\C,0,-0.225442,1.111766,-4.049731\C,0,0.073757,2.128445,-4.96
4599\C,0,1.484587,3.212981,-3.312744\H,0,1.595321,2.23691,-1.383034\H,
0,-0.905068,0.316729,-4.346393\H,0,-0.369588,2.098881,-5.961605\H,0,2.
153525,4.025881,-3.023911\H,0,1.169335,3.96435,-5.325241\F,0,1.840196,
1.123492,2.59048\F,0,-0.15921,1.641769,3.358112\F,0,0.436563,2.288598,
1.376314\C,0,-0.524909,-1.26192,-2.240157\F,0,-1.840196,-1.123492,-2.5
9048\F,0,0.15921,-1.641769,-3.358112\F,0,-0.436563,-2.288598,-1.376314
\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-AG\HF=-1324.6448184\RMSD=9.708e-09\
Dipole=0.,0.,0.\Quadrupole=-7.8028329,-1.7228495,9.5256824,5.4123116,-
0.7938879,-15.3364013\PG=CI [X(C16H10F6N2)]\\@

```

## 292-3

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H10F6N2\ALEX\01-Jun-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR11conf3\0,1\H,0,0.082792,1.367983,-1.543695\C,0,0.8465
16,1.777927,-0.884424\C,0,2.820144,2.863203,0.785637\C,0,1.824218,0.92
5931,-0.319898\C,0,0.863321,3.152042,-0.619492\C,0,1.844476,3.699988,0
.222074\C,0,2.817845,1.490014,0.514331\H,0,0.105379,3.794577,-1.071318
\H,0,1.848784,4.770516,0.43602\H,0,3.580381,0.85462,0.95918\H,0,3.5883
52,3.278951,1.440252\C,0,1.809204,-0.532767,-0.596197\C,0,3.138275,-1.
294341,-0.619328\N,0,0.776421,-1.288598,-0.790711\N,0,-0.461163,-0.840
349,-0.88865\C,0,-1.324634,-0.719932,0.069143\C,0,-2.705497,-0.313059,
-0.28252\C,0,-5.303004,0.506274,-1.033503\C,0,-3.528518,0.388682,0.627
931\C,0,-3.205806,-0.59782,-1.57466\C,0,-4.491512,-0.191431,-1.944605\
C,0,-4.814993,0.794352,0.250054\H,0,-3.161724,0.63237,1.622845\H,0,-2.
574773,-1.146063,-2.274493\H,0,-4.865338,-0.427261,-2.942869\H,0,-5.43
5604,1.340203,0.963137\H,0,-6.3085,0.819034,-1.321633\F,0,4.090436,-0.
584087,-1.283501\F,0,3.041235,-2.504819,-1.202377\F,0,3.599978,-1.4894
38,0.655731\C,0,-0.969032,-0.901367,1.555562\F,0,-1.970771,-1.527308,2
.227377\F,0,0.15731,-1.622201,1.749926\F,0,-0.784028,0.320246,2.14034\
\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1324.6549136\RMSD=2.759e-09\Di
pole=-1.3242963,1.7021555,-0.1879402\Quadrupole=4.3507327,-0.9039991,-
3.4467336,2.8373291,6.8919398,2.0472413\PG=C01 [X(C16H10F6N2)]\\@

```

**292-4**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H10F6N2\ALEX\01-Jun-201
3\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR11conf4\0,1\H,0,1.151305,0.306758,1.134783\C,0,1.30390
1,1.382112,1.105351\C,0,1.680467,4.159972,1.117542\C,0,0.49607,2.19497
,0.273615\C,0,2.28579,1.952953,1.924185\C,0,2.482607,3.341896,1.930356
\C,0,0.693045,3.598099,0.302428\H,0,2.893445,1.308124,2.561411\H,0,3.2
50614,3.785004,2.56715\H,0,0.085702,4.245841,-0.325157\H,0,1.82466,5.2
41914,1.116736\C,0,-0.524639,1.591344,-0.610666\C,0,-1.763542,2.414718
,-0.979941\N,0,-0.524639,0.401761,-1.128063\N,0,0.524639,-0.401761,-1.
128063\C,0,0.524639,-1.591344,-0.610666\C,0,-0.49607,-2.19497,0.273615
\C,0,-2.482607,-3.341896,1.930356\C,0,-0.693045,-3.598099,0.302428\C,0
,-1.303901,-1.382112,1.105351\C,0,-2.28579,-1.952953,1.924185\C,0,-1.6
80467,-4.159972,1.117542\H,0,-0.085702,-4.245841,-0.325157\H,0,-1.1513
05,-0.306758,1.134783\H,0,-2.893445,-1.308124,2.561411\H,0,-1.82466,-5
.241914,1.116736\H,0,-3.250614,-3.785004,2.56715\F,0,-1.448177,3.38760
7,-1.89097\F,0,-2.261782,3.045506,0.120778\F,0,-2.752646,1.671151,-1.5
11551\C,0,1.763542,-2.414718,-0.979941\F,0,2.752646,-1.671151,-1.51155
1\F,0,2.261782,-3.045506,0.120778\F,0,1.448177,-3.387607,-1.89097\Ver
sion=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1324.6571832\RMSD=3.391e-09\Dipole
=0.,0.,1.8321572\Quadrupole=-4.025856,8.1197823,-4.0939263,12.6355159,
0.,0.\PG=C02 [X(C16H10F6N2)]\@

```

**11-1**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H7F3O2\ALEX\01-Jun-2013\
0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=con
nectivity\BR14conf1\0,1\H,0,-0.834684,2.324438,0.\C,0,-1.001472,1.24
6936,0.\C,0,-1.376793,-1.528841,0.\C,0,0.126705,0.394788,0.\C,0,-2.299
379,0.737319,0.\C,0,-2.494856,-0.66316,0.\C,0,-0.086999,-1.008474,0.\H
,0,-3.146852,1.420831,0.\H,0,0.75539,-1.696365,0.\H,0,-1.550989,-2.605
003,0.\O,0,-3.709553,-1.275182,0.\C,0,-4.88046,-0.446827,0.\H,0,-4.912
492,0.190029,0.900457\H,0,-5.730438,-1.139617,0.\H,0,-4.912492,0.19002
9,-0.900457\C,0,1.462187,1.033054,0.\C,0,2.722305,0.095184,0.\F,0,2.72
2305,-0.711639,-1.101414\F,0,2.722305,-0.711639,1.101414\F,0,3.864391,
0.801568,0.\O,0,1.65007,2.24408,0.\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A
'\HF=-797.3986161\RMSD=5.766e-09\Dipole=-2.6124541,-0.5617847,0.\Quadr
upole=7.4045533,-4.3516703,-3.0528831,-6.2963667,0.,0.\PG=CS [SG(C9H5F
1O2),X(H2F2)]\@

```

**11-2**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H7F3O2\ALEX\01-Jun-2013\
0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=con
nectivity\BR14conf2\0,1\H,0,-0.246944,-1.639051,0.000003\C,0,0.37694
4,-0.748349,0.000003\C,0,2.027511,1.525573,0.000002\C,0,-0.20854,0.537
985,0.000005\C,0,1.765578,-0.907647,0.000001\C,0,2.600995,0.23086,0.\C
,0,0.647597,1.670689,0.000004\H,0,2.188193,-1.910953,0.\H,0,0.193862,2
.661922,0.000005\H,0,2.691465,2.390477,0.000001\O,0,3.960533,0.193803,
-0.000002\C,0,4.598075,-1.090679,-0.000003\H,0,4.323889,-1.666503,0.90
0416\H,0,5.675058,-0.884519,-0.000005\H,0,4.323887,-1.666503,-0.900422
\C,0,-1.667765,0.783212,0.000008\C,0,-2.623139,-0.464599,0.\F,0,-2.403
382,-1.241704,1.101349\F,0,-2.403355,-1.241711,-1.101339\F,0,-3.914334
,-0.097182,-0.000016\O,0,-2.180947,1.895975,-0.000006\Version=EM64L-G
09RevA.02\State=1-A\HF=-797.3987461\RMSD=5.224e-09\Dipole=2.5237636,-1
.1428134,0.0000071\Quadrupole=1.6290749,0.6808203,-2.3098953,-2.362239
4,-0.0000443,0.0000349\PG=C01 [X(C9H7F3O2)]\@

```

**E-221-1**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H8F3N1O2\ALEX\03-Jun-201
3\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR15E1\0,1\H,0,-0.493049,2.100188,0.805695\C,0,-0.834824
,1.149405,0.403952\C,0,-1.744057,-1.301053,-0.599281\C,0,0.106352,0.21
7743,-0.086313\C,0,-2.206416,0.871058,0.401679\C,0,-2.672059,-0.358259
,-0.107412\C,0,-0.381195,-1.019254,-0.581562\H,0,-2.898666,1.612462,0.
797789\H,0,0.313595,-1.763756,-0.96385\H,0,-2.116242,-2.248797,-0.9893
54\O,0,-3.984392,-0.732614,-0.166332\C,0,-4.959024,0.189535,0.330939\H
,0,-4.793529,0.402537,1.401655\H,0,-5.929937,-0.302322,0.193651\H,0,-4
.934132,1.137097,-0.235407\C,0,1.559119,0.50108,-0.051264\C,0,2.516869
,-0.672441,0.195892\F,0,2.649313,-1.431774,-0.938649\F,0,2.032244,-1.4
93818,1.166962\F,0,3.756551,-0.289808,0.564434\N,0,2.202588,1.616438,-
0.217179\O,0,1.377459,2.707984,-0.513391\H,0,2.037739,3.416296,-0.6266
41\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-852.7148079\RMSD=3.962e-09\
Dipole=-1.6933404,1.1285407,0.1325851\Quadrupole=2.1809911,3.0121626,-
5.1931537,0.3158963,-3.6083056,1.4892262\PG=C01 [X(C9H8F3N1O2)]\@

```

**E-221-2**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H8F3N1O2\ALEX\03-Jun-201
3\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR15E2\0,1\H,0,0.002107,-1.631476,-0.879847\C,0,0.559544
,-0.791151,-0.471751\C,0,2.031998,1.342683,0.57916\C,0,-0.125882,0.359
817,-0.024374\C,0,1.954932,-0.880004,-0.41496\C,0,2.702949,0.191572,0.
112732\C,0,0.64432,1.42615,0.506581\H,0,2.44533,-1.781362,-0.779572\H,

```

0,0.145865,2.319336,0.875189\H,0,2.622045,2.159316,0.996447\O,0,4.0644  
 77,0.215102,0.22004\C,0,4.78418,-0.932467,-0.241673\H,0,4.495135,-1.83  
 5795,0.323517\H,0,5.843899,-0.707225,-0.069157\H,0,4.606944,-1.10543,-  
 1.317677\C,0,-1.604111,0.429591,-0.074182\C,0,-2.395223,-0.865967,0.14  
 9675\F,0,-1.860449,-1.585484,1.173727\F,0,-2.342279,-1.662985,-0.96649  
 6\F,0,-3.698807,-0.66247,0.428626\N,0,-2.389509,1.439404,-0.29537\O,0,  
 -1.71188,2.632753,-0.570843\H,0,-2.45798,3.241077,-0.724846\\Version=E  
 M64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-852.7148883\RMSD=3.405e-09\Dipole=1.4546  
 549,0.2164472,-0.314329\Quadrupole=1.3117154,3.6893324,-5.0010478,-10.  
 6391012,-0.8390946,1.6448203\PG=C01 [X(C9H8F3N1O2)]\\@

## Z-221-1

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H8F3N1O2\ALEX\03-Jun-201  
 3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c  
 onnectivity\\BR15Z1\\0,1\H,0,0.533895,2.181219,0.696038\C,0,0.925963,1  
 .223927,0.352413\C,0,1.919752,-1.242081,-0.520224\C,0,0.020567,0.22380  
 2,-0.056007\C,0,2.30886,1.009364,0.330322\C,0,2.815076,-0.231997,-0.10  
 744\C,0,0.545531,-1.016815,-0.493536\H,0,2.977287,1.801801,0.663764\H,  
 0,-0.128693,-1.803394,-0.828706\H,0,2.326311,-2.194041,-0.862897\O,0,4  
 .141873,-0.557993,-0.16483\C,0,5.085306,0.43813,0.239065\H,0,5.004092,  
 1.341322,-0.391117\H,0,6.074037,-0.019467,0.109805\H,0,4.937721,0.7198  
 49,1.296665\C,0,-1.437717,0.49367,-0.068345\C,0,-2.392814,-0.681919,0.  
 210636\F,0,-1.819071,-1.58674,1.05197\F,0,-2.671883,-1.33797,-0.956212  
 \F,0,-3.562555,-0.317086,0.774377\N,0,-1.793381,1.702801,-0.382651\O,0  
 ,-3.171442,1.940397,-0.395332\H,0,-3.195998,2.873552,-0.676224\\Versio  
 n=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-852.7096692\RMSD=4.028e-09\Dipole=1.4  
 080451,1.1463711,0.0452645\Quadrupole=3.4551819,2.2668156,-5.7219974,-  
 0.2509921,3.3921791,1.1105534\PG=C01 [X(C9H8F3N1O2)]\\@

## E-221-2

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H8F3N1O2\ALEX\26-Jul-201  
 3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c  
 onnectivity\\BR15Z2\\0,1\H,0,0.152782,-1.637824,-0.759176\C,0,0.701515  
 ,-0.767312,-0.402518\C,0,2.142093,1.47079,0.470155\C,0,0.0012,0.387847  
 ,0.001725\C,0,2.100841,-0.816246,-0.373933\C,0,2.831105,0.305841,0.066  
 629\C,0,0.750969,1.507638,0.436298\H,0,2.607839,-1.723572,-0.698669\H,  
 0,0.221003,2.406042,0.752495\H,0,2.720906,2.327677,0.81651\O,0,4.19474  
 3,0.36837,0.14565\C,0,4.932511,-0.795529,-0.237699\H,0,4.665205,-1.660  
 997,0.393959\H,0,5.989199,-0.538905,-0.091952\H,0,4.750724,-1.050536,-  
 1.296702\C,0,-1.477884,0.461587,-0.072171\C,0,-2.290624,-0.821579,0.18  
 3776\F,0,-1.62105,-1.672124,1.010866\F,0,-2.49615,-1.483608,-0.993711\

```
F,0,-3.492914,-0.597381,0.754422\N,0,-1.976689,1.610363,-0.417119\O,0,
-3.372089,1.657596,-0.494362\H,0,-3.511402,2.577642,-0.78472\Version=
EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-852.7099355\RMSD=6.427e-09\Dipole=1.226
4811,0.1422564,-0.3321721\Quadrupole=3.0311158,2.3026392,-5.333755,-10
.8688311,-0.235536,1.2075365\PG=C01 [X(C9H8F3N1O2)]\@
```

**E-222-1**

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H14F3N1O4S1\ALEX\04-Jun
-2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge
om=connectivity\BR16E1\0,1\H,0,3.78882,-0.145174,1.138239\C,0,3.1664
72,0.541435,0.56854\C,0,1.596904,2.339163,-0.893364\C,0,2.026947,0.061
307,-0.113374\C,0,3.514742,1.896201,0.543535\C,0,2.727921,2.807517,-0.
189733\C,0,1.250895,0.991856,-0.851218\H,0,4.394598,2.22876,1.092123\H
,0,0.380433,0.650554,-1.406535\H,0,1.005912,3.052188,-1.468928\O,0,2.9
72939,4.14674,-0.28762\C,0,4.113274,4.66448,0.4063\H,0,4.122412,5.7415
51,0.198663\H,0,5.045141,4.202266,0.036755\H,0,4.027706,4.491662,1.493
327\C,0,1.677902,-1.376625,-0.082439\C,0,2.824709,-2.40153,-0.058217\F
,0,3.383669,-2.458216,1.191762\F,0,3.810851,-2.030806,-0.918889\F,0,2.
438452,-3.648159,-0.383216\N,0,0.51918,-1.956402,-0.058272\O,0,-0.5440
27,-1.03312,-0.011024\S,0,-2.041276,-1.926775,0.087009\O,0,-2.219711,-
2.674006,-1.164568\O,0,-2.098555,-2.580484,1.400691\C,0,-3.056211,-0.4
46693,0.079674\C,0,-4.60178,1.887149,0.065392\C,0,-3.316337,0.205803,1
.293633\C,0,-3.548689,0.036959,-1.141408\C,0,-4.320501,1.205022,-1.136
021\C,0,-4.089209,1.372789,1.273837\H,0,-2.921969,-0.196723,2.226222\H
,0,-3.332225,-0.495843,-2.067054\H,0,-4.711981,1.59535,-2.077943\H,0,-
4.299127,1.894842,2.209797\C,0,-5.462255,3.132763,0.060648\H,0,-5.2114
67,3.794522,0.903648\H,0,-6.530228,2.868281,0.152976\H,0,-5.342485,3.6
9699,-0.876994\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1671.8262576\RM
SD=4.082e-09\Dipole=-0.3867302,4.3060756,0.2428556\Quadrupole=17.03021
33,-11.5780796,-5.4521337,-2.2691267,5.6052934,3.2101835\PG=C01 [X(C16
H14F3N1O4S1)]\@
```

**E-222-2**

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H14F3N1O4S1\ALEX\04-Jun
-2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge
om=connectivity\BR16E2\0,1\H,0,-3.788578,-0.145024,1.138275\C,0,-3.1
66383,0.541494,0.568308\C,0,-1.597203,2.339018,-0.894275\C,0,-2.027049
,0.061278,-0.113854\C,0,-3.514635,1.896265,0.543233\C,0,-2.727998,2.80
7473,-0.190351\C,0,-1.251206,0.99171,-0.852069\H,0,-4.394319,2.228914,
1.092039\H,0,-0.380941,0.650304,-1.407628\H,0,-1.006396,3.05198,-1.470
107\O,0,-2.972974,4.146705,-0.288269\C,0,-4.113197,4.664513,0.405792\H
```

```
,0,-5.045121,4.202232,0.036481\H,0,-4.122398,5.741552,0.198011\H,0,-4.
02742,4.491842,1.492824\C,0,-1.677948,-1.376644,-0.082727\C,0,-2.82474
9,-2.40156,-0.057832\F,0,-3.811161,-2.031032,-0.918273\F,0,-3.383329,-
2.457923,1.19234\F,0,-2.438606,-3.648261,-0.38265\N,0,-0.519212,-1.956
411,-0.058803\O,0,0.544073,-1.033072,-0.012438\S,0,2.041216,-1.926668,
0.087238\O,0,2.097423,-2.579512,1.401412\O,0,2.220694,-2.674732,-1.163
705\C,0,3.056216,-0.446608,0.079754\C,0,4.602001,1.887044,0.065302\C,0
,3.313688,0.207817,1.29338\C,0,3.551397,0.035031,-1.140886\C,0,4.32343
7,1.203099,-1.135537\C,0,4.08657,1.37464,1.273525\H,0,2.917164,-0.1932
76,2.225672\H,0,3.336932,-0.499139,-2.066204\H,0,4.717211,1.591972,-2.
07708\H,0,4.294338,1.898145,2.209175\C,0,5.462625,3.132547,0.06156\H,0
,6.527123,2.870338,0.192552\H,0,5.186509,3.81092,0.883322\H,0,5.37165,
3.677929,-0.890233\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1671.826256
4\RMSD=4.103e-09\Dipole=0.3862765,4.3060051,0.2440976\Quadrupole=17.02
96626,-11.5749856,-5.454677,2.2661458,-5.5974565,3.2357693\PG=C01 [X(C
16H14F3N1O4S1)]\\@
```

## Z-222-1

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H14F3N1O4S1\ALEX\04-Jun
-2013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge
om=connectivity\\BR16Z1\\0,1\H,0,2.458509,-1.573107,-0.972126\C,0,3.15
8731,-0.86711,-0.525776\C,0,4.944576,0.95881,0.622355\C,0,2.667237,0.3
54371,-0.019549\C,0,4.519934,-1.18236,-0.466575\C,0,5.424476,-0.266437
,0.110883\C,0,3.587538,1.263762,0.556975\H,0,4.865633,-2.129843,-0.876
901\H,0,3.235755,2.206867,0.971579\H,0,5.655091,1.652629,1.072373\O,0,
6.771624,-0.464076,0.219749\C,0,7.3022,-1.700531,-0.267935\H,0,6.85732
6,-2.560062,0.263215\H,0,8.380785,-1.657596,-0.072153\H,0,7.121643,-1.
810345,-1.351694\C,0,1.213257,0.639007,-0.054529\C,0,0.767288,2.111009
,-0.172261\F,0,1.654096,2.825283,-0.916905\F,0,0.727656,2.677847,1.069
76\F,0,-0.442609,2.276749,-0.74479\N,0,0.433385,-0.388894,0.07473\O,0,
-0.942901,-0.10006,0.032046\S,0,-1.793075,-1.620197,0.166557\O,0,-1.51
8466,-2.401796,-1.047305\O,0,-1.558673,-2.166801,1.50957\C,0,-3.418899
,-0.869921,0.07373\C,0,-5.947846,0.320892,-0.070477\C,0,-4.000137,-0.6
54974,-1.184879\C,0,-4.068867,-0.505066,1.261806\C,0,-5.333259,0.09004
3,1.176984\C,0,-5.264447,-0.057551,-1.244363\H,0,-3.47133,-0.953361,-2
.089627\H,0,-3.591915,-0.687941,2.224206\H,0,-5.852767,0.381768,2.0922
12\H,0,-5.730546,0.119176,-2.216065\C,0,-7.328229,0.937498,-0.14832\H,
0,-8.105643,0.153412,-0.144\H,0,-7.45317,1.52041,-1.073751\H,0,-7.5201
36,1.597718,0.711228\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1671.8218
942\RMSD=4.400e-09\Dipole=-0.7310676,0.4981532,-0.4310301\Quadrupole=3
5.6519519,-21.5529364,-14.0990155,-15.3463039,-1.9640146,4.0596995\PG=
```

C01 [X(C16H14F3N1O4S1)]\ \@

### Z-222-2

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H14F3N1O4S1\ALEX\04-Jun-2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=connectivity\BR16Z2\0,1\H,0,3.230421,2.208446,0.972236\C,0,3.584349,1.265685,0.558675\C,0,4.52219,-1.179478,-0.462069\C,0,2.6667,0.355568,-0.02091\C,0,4.941426,0.961885,0.628511\C,0,5.424051,-0.26294,0.118605\C,0,3.160929,-0.865384,-0.52576\H,0,5.649848,1.656253,1.080977\H,0,2.46281,-1.571968,-0.97446\H,0,4.87001,-2.126618,-0.871382\O,0,6.770954,-0.459546,0.23213\C,0,7.304126,-1.695839,-0.253167\H,0,6.857994,-2.555444,0.276802\H,0,8.381983,-1.652056,-0.053619\H,0,7.127442,-1.806241,-1.337497\C,0,1.212512,0.638668,-0.059586\C,0,0.765126,2.110279,-0.176831\F,0,1.653098,2.826436,-0.918283\F,0,0.721217,2.675858,1.065584\F,0,-0.443364,2.275081,-0.752709\N,0,0.433323,-0.390122,0.066777\O,0,-0.943048,-0.102463,0.022538\S,0,-1.792107,-1.62379,0.151054\O,0,-1.522752,-2.396763,-1.069523\O,0,-1.551026,-2.179559,1.489085\C,0,-3.418346,-0.872674,0.071193\C,0,-5.952671,0.309258,-0.051573\C,0,-4.066235,-0.525203,1.265067\C,0,-4.006446,-0.649522,-1.183234\C,0,-5.273955,-0.05883,-1.232038\C,0,-5.334676,0.063697,1.190868\H,0,-3.588366,-0.722941,2.224059\H,0,-3.483029,-0.943779,-2.092458\H,0,-5.748195,0.11649,-2.200105\H,0,-5.856421,0.334734,2.111092\C,0,-7.310706,0.974386,-0.122822\H,0,-7.204186,2.054588,-0.324439\H,0,-7.860404,0.864516,0.824071\H,0,-7.921262,0.548448,-0.934303\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1671.8218937\RMSD=4.050e-09\Dipole=-0.7145157,0.5323477,-0.4123479\Quadrupole=35.3505059,-21.3642785,-13.9862274,-15.7640166,-1.9577586,3.9119546\PG=C01 [X(C16H14F3N1O4S1)]\ \@

### Z-222-3

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H14F3N1O4S1\ALEX\04-Jun-2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=connectivity\BR16Z3\0,1\H,0,2.301914,-1.787571,-1.028404\C,0,3.058046,-1.116961,-0.620907\C,0,4.994653,0.624322,0.429292\C,0,2.654872,0.140704,-0.105769\C,0,4.395923,-1.496896,-0.614687\C,0,5.378997,-0.628553,-0.089248\C,0,3.645344,0.997833,0.417142\H,0,4.709745,-2.459383,-1.019695\H,0,3.367467,1.963333,0.835687\H,0,5.731077,1.309087,0.846835\O,0,6.66255,-1.09344,-0.134757\C,0,7.692251,-0.247243,0.385829\H,0,7.740954,0.70604,-0.169295\H,0,8.628322,-0.804137,0.254985\H,0,7.52754,-0.035319,1.45685\C,0,1.21807,0.5054,-0.086965\C,0,0.854774,2.00315,-0.148001\F,0,1.722358,2.675794,-0.952503\F,0,0.953437,2.547375,1.101945\F,0,-0.384428,2.257892,-0.613649\N,0,0.387129,-0.48309,0.032548\O,0,-0.



```

972545,-0.128052,0.036846\S,0,-1.888012,-1.612662,0.161818\O,0,-1.6538
66,-2.394581,-1.060001\O,0,-1.669289,-2.179137,1.499286\C,0,-3.481594,
-0.794459,0.084854\C,0,-5.964779,0.491517,-0.035382\C,0,-4.063084,-0.5
51275,-1.16852\C,0,-4.108939,-0.411307,1.279314\C,0,-5.350492,0.231673
,1.20649\C,0,-5.304347,0.093654,-1.215979\H,0,-3.552722,-0.865482,-2.0
78475\H,0,-3.633048,-0.618151,2.237404\H,0,-5.85234,0.537824,2.126848\
H,0,-5.770489,0.292342,-2.183422\C,0,-7.322047,1.15884,-0.100297\H,0,-
8.12746,0.403554,-0.095051\H,0,-7.431767,1.751283,-1.021587\H,0,-7.483
902,1.820537,0.764285\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1671.821
6738\RMSD=5.089e-09\Dipole=-0.447738,1.5956699,0.0658756\Quadrupole=41
.4762642,-26.2451443,-15.2311199,-2.7476238,4.8820035,3.0538078\PG=C01
[X(C16H14F3N1O4S1)]\ \@

```

## Z-222-4

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H14F3N1O4S1\ALEX\04-Jun
-2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) ge
om=connectivity\BR16Z4\0,1\H,0,3.363406,1.965281,0.835183\C,0,3.6431
51,0.999665,0.418148\C,0,4.3984,-1.495549,-0.609104\C,0,2.654951,0.141
888,-0.107962\C,0,4.992508,0.626516,0.435786\C,0,5.379187,-0.626646,-0
.080316\C,0,3.060463,-1.115967,-0.620775\H,0,5.727116,1.311747,0.85575
1\H,0,2.306075,-1.787095,-1.030641\H,0,4.714042,-2.458251,-1.012178\O,
0,6.662978,-1.091356,-0.120229\C,0,7.690388,-0.24478,0.404275\H,0,7.74
1547,0.708096,-0.151313\H,0,8.627017,-0.801775,0.277953\H,0,7.520979,-
0.032093,1.474409\C,0,1.217894,0.50582,-0.093806\C,0,0.853744,2.003266
,-0.156835\F,0,1.723811,2.676177,-0.958427\F,0,0.947084,2.548319,1.093
11\F,0,-0.383901,2.256664,-0.627477\N,0,0.387191,-0.483051,0.024115\O,
0,-0.97267,-0.128798,0.026017\S,0,-1.886953,-1.61446,0.147509\O,0,-1.6
58504,-2.389084,-1.080061\O,0,-1.660883,-2.188534,1.480473\C,0,-3.4811
47,-0.796093,0.083574\C,0,-5.971329,0.478381,-0.014937\C,0,-4.104862,-
0.426273,1.283643\C,0,-4.072021,-0.549891,-1.165216\C,0,-5.317417,0.08
7013,-1.20185\C,0,-5.35126,0.20927,1.221604\H,0,-3.6266,-0.644017,2.23
8118\H,0,-3.568619,-0.862979,-2.079423\H,0,-5.794079,0.280186,-2.16533
1\H,0,-5.854367,0.497908,2.146851\C,0,-7.305289,1.191771,-0.072763\H,0
,-7.161967,2.269138,-0.266684\H,0,-7.85275,1.093926,0.876746\H,0,-7.93
5364,0.794034,-0.883613\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1671.8
216767\RMSD=4.755e-09\Dipole=-0.4334184,1.6275064,0.0868585\Quadrupole
=41.0991274,-26.0051855,-15.093942,-3.1340405,4.9052115,2.9792306\PG=C
01 [X(C16H14F3N1O4S1)]\ \@

```

## 223-1

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H9F3N2O1\ALEX\03-Jun-201

```

```

3\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR17conf1\0,1\H,0,0.386981,2.01563,0.931069\C,0,0.798234
,1.12868,0.448914\C,0,1.838256,-1.135769,-0.829408\C,0,-0.069985,0.255
283,-0.223813\C,0,2.178593,0.884249,0.494446\C,0,2.705129,-0.255714,-0
.14562\C,0,0.467657,-0.881661,-0.865479\H,0,2.827403,1.579629,1.025089
\H,0,-0.191429,-1.570625,-1.392818\H,0,2.262981,-2.009996,-1.323806\C,
0,-1.545639,0.542387,-0.276513\O,0,4.029603,-0.597697,-0.168005\C,0,-2
.435805,-0.5199,0.388329\F,0,-2.383019,-1.701644,-0.282811\F,0,-3.7418
38,-0.142104,0.440402\F,0,-2.024964,-0.746233,1.663035\N,0,-1.945194,1
.935529,-0.18918\H,0,-2.887367,1.983608,0.221277\N,0,-2.163528,1.14260
2,-1.457631\H,0,-1.388301,1.449337,-2.063387\C,0,4.944938,0.262783,0.5
15038\H,0,4.704759,0.325347,1.591184\H,0,4.934038,1.279026,0.08258\H,0
,5.935289,-0.189488,0.379535\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-8
32.8301969\RMSD=9.773e-09\Dipole=1.4727326,0.6640415,0.179313\Quadrupo
le=3.3956234,-1.8520909,-1.5435325,1.8421021,1.7424933,2.8388355\PG=C0
1 [X(C9H9F3N2O1)]\@

```

## 223-2

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H9F3N2O1\ALEX\03-Jun-201
3\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR17conf2\0,1\H,0,0.079394,2.211833,1.012574\C,0,0.62810
9,1.374474,0.581857\C,0,2.023161,-0.77528,-0.568003\C,0,-0.081536,0.38
6257,-0.130475\C,0,2.013443,1.294325,0.722533\C,0,2.722421,0.217267,0.
148674\C,0,0.630339,-0.683011,-0.700956\H,0,2.570631,2.053852,1.27203\
H,0,0.098131,-1.45649,-1.253858\H,0,2.548363,-1.613832,-1.022713\C,0,-
1.572596,0.496735,-0.298714\O,0,4.076878,0.231877,0.341326\C,0,-2.3851
59,-0.656306,0.312093\F,0,-2.145039,-1.830796,-0.331142\F,0,-3.725481,
-0.430014,0.252444\F,0,-2.056311,-0.823396,1.619167\N,0,-2.137078,1.83
4168,-0.261913\H,0,-3.107222,1.774025,0.075323\N,0,-2.162901,1.015382,
-1.531844\H,0,-1.383693,1.407698,-2.080347\C,0,4.836285,-0.838933,-0.2
25468\H,0,4.523529,-1.812866,0.19089\H,0,5.880777,-0.636991,0.042856\H
,0,4.729601,-0.864413,-1.32453\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=
-832.8301215\RMSD=6.870e-09\Dipole=1.3683956,-0.2061273,-0.3869622\Qua
drupole=2.9248791,-0.861359,-2.0635201,-7.0436263,-4.2213515,2.5553333
\PG=C01 [X(C9H9F3N2O1)]\@

```

## 3-1

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H7F3N2O1\ALEX\03-Jun-201
3\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR18con1\0,1\H,0,-0.330701,-1.908311,-0.000289\C,0,0.379
241,-1.084977,-0.000212\C,0,2.260164,1.001897,0.00009\C,0,-0.07653,0.2

```

```

55104,-0.000176\C,0,1.741226,-1.375861,-0.000157\C,0,2.697048,-0.33675
,0.000019\C,0,0.887803,1.284534,-0.00004\H,0,2.091248,-2.408481,-0.000
272\H,0,0.571741,2.327525,0.000059\H,0,2.971902,1.825941,0.000335\C,0,
-1.523509,0.603202,-0.000245\O,0,4.003972,-0.735111,0.000148\C,0,-2.58
323,-0.49031,0.000069\F,0,-2.462949,-1.29026,-1.095874\F,0,-3.833663,0
.029446,0.000273\F,0,-2.462426,-1.29,1.096095\N,0,-1.93251,1.896122,0.
619889\N,0,-1.932542,1.896077,-0.620114\C,0,5.006179,0.285966,0.000014
\H,0,4.926609,0.920578,0.900189\H,0,4.926084,0.920855,-0.899912\H,0,5.
9677,-0.242118,-0.000332\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-831.6
036635\RMSD=1.576e-09\Dipole=1.7493884,0.389679,-0.0000628\Quadrupole=
5.4364192,-0.5078825,-4.9285366,5.255556,-0.0003822,0.0010163\PG=C01 [
X(C9H7F3N2O1)]\@

```

## 12-1

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H9F3O2\ALEX\12-Dec-2013\
0\#\nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=con
nectivity\\BR31conf1\\0,1\H,0,0.010914,-1.988973,0.024915\C,0,-0.51032
4,-1.042353,0.162674\C,0,-1.837592,1.399972,0.522595\C,0,0.207442,0.07
5544,0.614814\C,0,-1.884901,-0.958352,-0.099072\C,0,-2.555325,0.269415
,0.078399\C,0,-0.470906,1.296576,0.786298\H,0,-2.4191,-1.843887,-0.440
38\H,0,0.079575,2.175082,1.130603\H,0,-2.371806,2.340955,0.657665\C,0,
1.699053,-0.005615,0.85066\O,0,-3.891545,0.469412,-0.146794\C,0,2.4834
72,0.150109,-0.474648\F,0,2.15892,-0.789017,-1.391993\F,0,3.831698,0.0
32883,-0.233065\F,0,2.273864,1.374103,-1.021365\C,0,-4.658623,-0.64941
5,-0.596811\H,0,-5.6855,-0.279665,-0.710851\H,0,-4.635929,-1.471031,0.
141075\H,0,-4.285746,-1.024684,-1.566414\H,0,2.023432,0.850613,1.47337
7\O,0,2.025679,-1.25087,1.459781\H,0,2.996963,-1.283755,1.534471\\Vers
ion=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-798.6117619\RMSD=4.299e-09\Dipole=-
0.5827017,-0.2243861,0.2964291\Quadrupole=5.4523275,-0.593207,-4.85912
05,4.3494002,6.7168036,3.3143369\PG=C01 [X(C9H9F3O2)]\@

```

## 12-2

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H9F3O2\ALEX\12-Dec-2013\
0\#\nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=con
nectivity\\BR31conf2\\0,1\H,0,-0.312353,2.078324,-0.536195\C,0,0.34211
7,1.269355,-0.21432\C,0,2.015905,-0.826951,0.62754\C,0,-0.197062,0.206
185,0.538478\C,0,1.698949,1.295412,-0.533088\C,0,2.546337,0.245291,-0.
116314\C,0,0.649189,-0.832866,0.946849\H,0,2.129167,2.116711,-1.10735\
H,0,0.240149,-1.665516,1.523957\H,0,2.64931,-1.646671,0.962896\C,0,-1.
676143,0.149384,0.847425\O,0,3.860367,0.367445,-0.48256\C,0,-2.478408,
-0.407506,-0.353231\F,0,-2.320677,0.323569,-1.480022\F,0,-3.820083,-0.

```

```
409143,-0.054346\F,0,-2.120162,-1.689053,-0.620153\C,0,4.754545,-0.674
458,-0.086428\H,0,5.739666,-0.384255,-0.473022\H,0,4.453405,-1.6451,-0
.519445\H,0,4.796393,-0.767668,1.01352\H,0,-1.85644,-0.574418,1.665935
\O,0,-2.149263,1.450076,1.183186\H,0,-3.112407,1.377008,1.313913\\Vers
ion=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-798.6118168\RMSD=6.754e-09\Dipole=0
.7140839,-0.710503,0.7749395\Quadrupole=6.2929586,-2.6602776,-3.632681
,-5.9977488,-2.6379847,-3.5540235\PG=C01 [X(C9H9F3O2)]\\@
```

### 12-3

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H9F3O2\ALEX\12-Dec-2013\
0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=con
nectivity\\BR31conf3\\0,1\H,0,0.035005,-1.96075,0.015364\C,0,-0.49797,
-1.019683,0.154435\C,0,-1.841237,1.415755,0.494506\C,0,0.21494,0.10924
8,0.589412\C,0,-1.874529,-0.950784,-0.10225\C,0,-2.552985,0.27406,0.06
6282\C,0,-0.472633,1.327315,0.751215\H,0,-2.403182,-1.842614,-0.435737
\H,0,0.074535,2.213715,1.080344\H,0,-2.383335,2.353478,0.620891\C,0,1.
707835,0.019318,0.847786\O,0,-3.890957,0.461312,-0.151905\C,0,2.516353
,0.124079,-0.463275\F,0,2.206192,-0.859898,-1.342478\F,0,3.851395,0.06
6478,-0.228342\F,0,2.253385,1.320349,-1.059747\C,0,-4.651984,-0.665761
,-0.593623\H,0,-5.681348,-0.303274,-0.706717\H,0,-4.621484,-1.482577,0
.149284\H,0,-4.278723,-1.043649,-1.561835\H,0,2.029271,0.89066,1.45115
4\O,0,2.104105,-1.208501,1.458204\H,0,1.438583,-1.391116,2.145037\\Ver
sion=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-798.6112312\RMSD=5.592e-09\Dipole=
-1.728732,-0.2922217,0.6779919\Quadrupole=-1.8585943,1.8567285,0.00186
58,7.0412724,4.2173184,1.8399844\PG=C01 [X(C9H9F3O2)]\\@
```

### 12-4

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H9F3O2\ALEX\12-Dec-2013\
0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=con
nectivity\\BR31conf4\\0,1\H,0,-0.344642,2.025357,-0.555372\C,0,0.32515
5,1.230879,-0.225812\C,0,2.02741,-0.840039,0.620295\C,0,-0.201455,0.15
7874,0.523923\C,0,1.681843,1.277653,-0.543633\C,0,2.543516,0.239677,-0
.124439\C,0,0.660593,-0.867749,0.935897\H,0,2.100542,2.102438,-1.12142
8\H,0,0.261439,-1.706327,1.511553\H,0,2.673636,-1.649103,0.957128\C,0,
-1.68132,0.10684,0.853371\O,0,3.855266,0.380429,-0.487739\C,0,-2.51639
5,-0.37928,-0.350842\F,0,-2.398999,0.437114,-1.426643\F,0,-3.833578,-0
.466077,-0.03614\F,0,-2.097394,-1.622615,-0.717359\C,0,4.763093,-0.653
709,-0.099383\H,0,5.742956,-0.350573,-0.488919\H,0,4.470402,-1.625281,
-0.535496\H,0,4.810387,-0.750534,0.999926\H,0,-1.854933,-0.649711,1.64
3417\O,0,-2.223062,1.375267,1.221474\H,0,-1.562322,1.78949,1.804333\\V
ersion=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-798.6113759\RMSD=9.764e-09\Dipol
```

e=1.8737799,-0.4302329,1.046901\Quadrupole=-1.3524239,1.2556396,0.0967  
843,-3.7882573,-0.4524846,-1.6155417\PG=C01 [X(C9H9F3O2)]\ \@

## 8-1

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H13F3O2\ALEX\29-Jul-201  
3\0\ \# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c  
onnectivity\BR32conf1\0,1\H,0,1.204464,-0.335988,-2.282223\C,0,1.662  
821,-0.215178,-1.297522\C,0,2.839123,0.073952,1.214303\C,0,0.958313,0.  
468162,-0.293816\C,0,2.936831,-0.75602,-1.070927\C,0,3.533291,-0.61194  
5,0.197097\C,0,1.569252,0.602403,0.970622\H,0,3.449592,-1.276204,-1.87  
8785\H,0,1.058306,1.134428,1.770989\H,0,3.314933,0.184403,2.189461\C,0  
, -0.449762,0.960665,-0.612245\O,0,4.770216,-1.091954,0.540806\C,0,-0.8  
13376,2.293871,0.067058\F,0,-1.028134,2.162331,1.408434\F,0,-1.95771,2  
.80531,-0.468591\F,0,0.1618,3.227299,-0.09941\C,0,5.507101,-1.788171,-  
0.465701\H,0,6.453048,-2.081799,0.006734\H,0,5.709175,-1.13715,-1.3351  
02\H,0,4.964761,-2.687835,-0.807992\H,0,-0.477358,1.206174,-1.685858\C  
,0,-1.54002,-0.078947,-0.345306\C,0,-3.613772,-1.931571,0.146704\C,0,-  
2.666318,-0.144426,-1.187279\C,0,-1.471675,-0.953072,0.752053\C,0,-2.4  
95932,-1.87484,1.000338\C,0,-3.697066,-1.060245,-0.954879\H,0,-2.73880  
1,0.538781,-2.036073\H,0,-0.602209,-0.92539,1.409442\H,0,-2.42893,-2.5  
54719,1.854951\H,0,-4.566476,-1.11434,-1.610824\O,0,-4.647522,-2.81658  
7,0.332813\H,0,-4.458532,-3.344317,1.129435\Version=EM64L-G09RevA.02\  
State=1-A\HF=-1029.7317586\RMSD=7.681e-09\Dipole=0.8439764,-1.5310569,  
-0.3995536\Quadrupole=0.9221013,-4.696347,3.7742457,-1.9858078,-6.6724  
285,-4.0171324\PG=C01 [X(C15H13F3O2)]\ \@

## 8-2

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H13F3O2\ALEX\29-Jul-201  
3\0\ \# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c  
onnectivity\BR32conf2\0,1\H,0,-0.353794,-0.819473,-1.248971\C,0,-1.1  
5453,-0.536648,-0.564564\C,0,-3.205267,0.159072,1.209105\C,0,-0.894374  
,0.392443,0.453256\C,0,-2.420186,-1.123796,-0.708212\C,0,-3.454982,-0.  
775998,0.182972\C,0,-1.939722,0.734871,1.333074\H,0,-2.587385,-1.84481  
, -1.507149\H,0,-1.757306,1.467604,2.122288\H,0,-4.015087,0.417251,1.89  
2508\C,0,0.472097,1.064933,0.589277\O,0,-4.726324,-1.287085,0.14346\C,  
0,0.513161,2.350647,-0.25556\F,0,0.236422,2.127408,-1.573966\F,0,1.729  
432,2.957019,-0.193448\F,0,-0.408902,3.245769,0.196707\C,0,-5.024112,-  
2.226943,-0.890466\H,0,-6.0774,-2.501028,-0.749791\H,0,-4.388686,-3.12  
6999,-0.807797\H,0,-4.883774,-1.778144,-1.890053\H,0,0.561535,1.436069  
,1.622785\C,0,1.640827,0.115493,0.340466\C,0,3.712646,-1.782774,-0.003  
253\C,0,2.074459,-0.684808,1.412576\C,0,2.264717,-0.056103,-0.911048\C

,0,3.292299,-0.990497,-1.085766\C,0,3.097481,-1.626482,1.253107\H,0,1.596435,-0.574899,2.388887\H,0,1.959666,0.550758,-1.761114\H,0,3.778226,-1.11501,-2.054004\H,0,3.422325,-2.237167,2.100614\O,0,4.723416,-2.68439,-0.231323\H,0,4.908858,-3.154588,0.601286\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1029.7317214\RMSD=6.876e-09\Dipole=-0.177099,-1.5820147,0.6077813\Quadrupole=0.3485749,-3.5230989,3.1745239,-0.0697275,9.2833841,1.2993695\PG=C01 [X(C15H13F3O2)]\\@

### 8-3

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H13F3O2\ALEX\07-Jun-2013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=connectivity\\BR32conf3\\0,1\H,0,-0.349377,-0.821166,-1.244642\C,0,-1.152708,-0.536542,-0.563967\C,0,-3.208644,0.164358,1.201427\C,0,-0.895164,0.394136,0.452987\C,0,-2.418331,-1.12286,-0.710912\C,0,-3.455763,-0.772378,0.176155\C,0,-1.943015,0.739145,1.328762\H,0,-2.583505,-1.845618,-1.508699\H,0,-1.762398,1.472734,2.117563\H,0,-4.020453,0.424209,1.881806\C,0,0.471627,1.065518,0.591046\O,0,-4.727445,-1.282227,0.133278\C,0,0.515431,2.349315,-0.255953\F,0,0.246439,2.122331,-1.575786\F,0,1.730701,2.957831,-0.189368\F,0,-0.409882,3.244471,0.188628\C,0,-5.021993,-2.225927,-0.898018\H,0,-6.075943,-2.498864,-0.76014\H,0,-4.387379,-3.125987,-0.809447\H,0,-4.877779,-1.781119,-1.898878\H,0,0.55937,1.438163,1.624203\C,0,1.639057,0.113194,0.34696\C,0,3.709299,-1.789908,0.023096\C,0,2.284201,-0.041007,-0.892588\C,0,2.049061,-0.708301,1.416302\C,0,3.06925,-1.65115,1.269055\C,0,3.312988,-0.980136,-1.055472\H,0,2.00344,0.577724,-1.741331\H,0,1.550013,-0.608741,2.383219\H,0,3.384047,-2.280564,2.101976\H,0,3.810574,-1.081776,-2.024495\O,0,4.709018,-2.726712,-0.073848\H,0,5.062797,-2.703907,-0.981111\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1029.7317786\RMSD=2.486e-09\Dipole=-0.0664307,-1.2413353,-0.5832784\Quadrupole=2.8852368,-7.247844,4.3626072,2.649064,-2.8095336,8.2363035\PG=C01 [X(C15H13F3O2)]\\@

### 8-4

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H13F3O2\ALEX\07-Jun-2013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=connectivity\\BR32conf4\\0,1\H,0,-0.156447,-0.80327,-1.434575\C,0,-1.023416,-0.610475,-0.801826\C,0,-3.248765,-0.143844,0.844882\C,0,-0.891767,0.24521,0.309621\C,0,-2.240206,-1.2283,-1.090551\C,0,-3.363975,-0.99919,-0.268166\C,0,-2.016108,0.469898,1.117072\H,0,-2.346154,-1.895666,-1.946684\H,0,-1.934061,1.142015,1.974141\H,0,-4.099799,0.047938,1.496798\C,0,0.425586,0.958926,0.615707\O,0,-4.509189,-1.65727,-0.634869\C,0,0.466627,2.321793,-0.098451\F,0,0.292987,2.217487,-1.448776\F,0,1.64

```
637,2.966608,0.110068\F,0,-0.524781,3.132875,0.36668\C,0,-5.671072,-1.
452304,0.170121\H,0,-6.463679,-2.055138,-0.291041\H,0,-5.967588,-0.388
119,0.179908\H,0,-5.501729,-1.788313,1.20896\H,0,0.42005,1.230825,1.68
3333\C,0,1.656123,0.09003,0.37168\C,0,3.847157,-1.66718,0.022539\C,0,2
.371544,0.06693,-0.838569\C,0,2.058262,-0.787073,1.398584\C,0,3.137877
,-1.659287,1.238224\C,0,3.460013,-0.799362,-1.013699\H,0,2.094618,0.73
4017,-1.652475\H,0,1.506683,-0.788659,2.34183\H,0,3.44604,-2.333022,2.
038319\H,0,4.011411,-0.799139,-1.958592\O,0,4.903386,-2.537898,-0.0880
03\H,0,5.298614,-2.429481,-0.971707\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-
A\HF=-1029.7317678\RMSD=2.602e-09\Dipole=-0.4635251,-0.6693059,0.25363
76\Quadrupole=11.4271449,-13.2861776,1.8590328,-0.8700037,-12.141181,3
.2270355\PG=C01 [X(C15H13F3O2)]\@
```

**225-1**

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H15F3O2\ALEX\07-Jun-201
3\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR34conf1\0,1\H,0,-1.547733,0.509078,2.40393\C,0,-1.7728
82,0.019202,1.453676\C,0,-2.356542,-1.229746,-0.990305\C,0,-1.046921,0
.372175,0.300695\C,0,-2.778605,-0.946178,1.396411\C,0,-3.07641,-1.5796
31,0.170567\C,0,-1.354117,-0.252652,-0.91594\H,0,-3.344484,-1.230002,2
.284235\H,0,-0.794214,0.020043,-1.810372\H,0,-2.568668,-1.706923,-1.94
5895\C,0,0.020714,1.447614,0.369014\O,0,-4.073276,-2.516301,0.218382\C
,0,-0.54921,2.839992,0.020746\F,0,-1.062442,2.883468,-1.231983\F,0,0.3
99129,3.803886,0.119634\F,0,-1.543783,3.1463,0.898227\C,0,-4.410541,-3
.183566,-1.000355\H,0,-5.222486,-3.876018,-0.745159\H,0,-3.547849,-3.7
47404,-1.397674\H,0,-4.756075,-2.465492,-1.765003\H,0,0.409505,1.53467
1,1.398943\O,0,1.094365,1.246152,-0.549605\C,0,2.024643,0.268181,-0.25
4079\C,0,4.07017,-1.649826,0.15367\C,0,1.952086,-0.611742,0.838341\C,0
,3.110682,0.189845,-1.147384\C,0,4.114832,-0.758304,-0.939579\C,0,2.97
6288,-1.555622,1.027772\H,0,1.105687,-0.593022,1.522275\H,0,3.149989,0
.882767,-1.988879\H,0,4.95379,-0.806251,-1.638759\H,0,2.911089,-2.2388
59,1.878209\C,0,5.169435,-2.670901,0.368731\H,0,5.280349,-3.332872,-0.
507144\H,0,4.958603,-3.30204,1.245863\H,0,6.145905,-2.182429,0.530423\
\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1069.0444385\RMSD=2.846e-09\Di
pole=-0.0471087,-1.6430105,-0.0556651\Quadrupole=3.7759434,-6.3429225,
2.5669791,3.1669638,3.1593751,4.0482683\PG=C01 [X(C16H15F3O2)]\@
```

**225-2**

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H15F3O2\ALEX\30-Jul-201
3\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR34conf2\0,1\H,0,-1.547737,0.50908,2.40393\C,0,-1.77288
```

```

1,0.019201,1.453676\C,0,-2.356531,-1.229753,-0.990303\C,0,-1.046919,0.
372175,0.300696\C,0,-2.778601,-0.946182,1.39641\C,0,-3.076401,-1.57963
8,0.170567\C,0,-1.354111,-0.252655,-0.915938\H,0,-3.344481,-1.230005,2
.284234\H,0,-0.794207,0.02004,-1.810369\H,0,-2.568653,-1.706932,-1.945
893\C,0,0.020711,1.447618,0.369016\O,0,-4.073265,-2.516311,0.218382\C,
0,-0.549217,2.839993,0.020744\F,0,-1.062447,2.883464,-1.231986\F,0,0.3
99117,3.803892,0.119632\F,0,-1.543794,3.146298,0.898223\C,0,-4.410531,
-3.183573,-1.000357\H,0,-4.756063,-2.465496,-1.765003\H,0,-5.222479,-3
.876022,-0.745163\H,0,-3.547841,-3.747413,-1.397677\H,0,0.4095,1.53467
9,1.398946\O,0,1.094365,1.246159,-0.549601\C,0,2.024642,0.268186,-0.25
4076\C,0,4.070169,-1.649822,0.153671\C,0,3.110679,0.189848,-1.147384\C
,0,1.952088,-0.611734,0.838346\C,0,2.97629,-1.555614,1.027776\C,0,4.11
4829,-0.758302,-0.939579\H,0,3.149985,0.882767,-1.98888\H,0,1.105692,-
0.593011,1.522283\H,0,2.911093,-2.238849,1.878215\H,0,4.953784,-0.8062
5,-1.638762\C,0,5.169431,-2.670901,0.368727\H,0,6.145913,-2.182432,0.5
30359\H,0,5.280303,-3.332907,-0.507127\H,0,4.958628,-3.302003,1.245892
\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1069.0444385\RMSD=2.831e-09\D
ipole=-0.047106,-1.6430111,-0.0556688\Quadrupole=3.7758963,-6.3429132,
2.567017,3.1669347,3.1593405,4.0483208\PG=C01 [X(C16H15F3O2)]\\@

```

## 225-3

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H15F3O2\ALEX\30-Jul-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\\Title Card Required\\0,1\H,0,1.619307,0.172584,-2.207676\
C,0,1.806687,-0.160506,-1.183835\C,0,2.291116,-1.006454,1.438188\C,0,1
.031772,0.35494,-0.136841\C,0,2.823117,-1.097049,-0.942036\C,0,3.06768
1,-1.524836,0.378387\C,0,1.289176,-0.072277,1.180294\H,0,3.407004,-1.4
83942,-1.775746\H,0,0.6882,0.328303,1.996326\H,0,2.495812,-1.351214,2.
452309\C,0,-0.035287,1.395854,-0.413956\O,0,4.023609,-2.435411,0.73912
6\C,0,0.491233,2.829171,-0.182544\F,0,0.875016,3.031904,1.10077\F,0,-0
.447421,3.757819,-0.491546\F,0,1.567734,3.045179,-0.986767\C,0,4.83586
8,-2.986336,-0.300117\H,0,5.406275,-2.196697,-0.820809\H,0,4.22213,-3.
534402,-1.037108\H,0,5.526629,-3.67844,0.197536\H,0,-0.33895,1.357764,
-1.474965\O,0,-1.178851,1.28216,0.433377\C,0,-2.072393,0.258381,0.1837
84\C,0,-4.060199,-1.732078,-0.154446\C,0,-3.223078,0.261123,0.995931\C
,0,-1.907238,-0.737379,-0.792984\C,0,-2.903994,-1.715999,-0.94969\C,0,
-4.198415,-0.723372,0.822987\H,0,-3.334249,1.044574,1.746643\H,0,-1.01
1321,-0.778536,-1.409455\H,0,-2.767597,-2.489124,-1.709969\H,0,-5.0885
55,-0.70768,1.457241\C,0,-5.123428,-2.798629,-0.325452\H,0,-6.117761,-
2.351247,-0.493779\H,0,-5.202997,-3.435172,0.572964\H,0,-4.895649,-3.4
52188,-1.181677\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1069.0443484\R
MSD=2.810e-09\Dipole=0.3622363,-1.6484667,-0.930848\Quadrupole=7.61398

```



01,-7.6611827,0.0472026,-4.0883854,-6.3285202,3.5288462\PG=C01 [X(C16H15F3O2)]\ \@

## 225-4

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H15F3O2\ALEX\07-Jun-2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=connectivity\BR34conf4\0,1\H,0,2.005907,-1.824642,2.137717\C,0,2.073527,-1.120438,1.305005\C,0,2.247526,0.698041,-0.81608\C,0,0.990086,-1.006011,0.408243\C,0,3.226067,-0.350152,1.154847\C,0,3.320029,0.569694,0.088778\C,0,1.095842,-0.084108,-0.648846\H,0,4.064536,-0.441114,1.84605\H,0,0.27505,0.039803,-1.350554\H,0,2.295002,1.403391,-1.644361\C,0,-0.261977,-1.807309,0.693516\O,0,4.485923,1.282821,0.025448\C,0,-0.84749,-2.550472,-0.529123\F,0,-1.251975,-1.730688,-1.5396\F,0,-1.92832,-3.288815,-0.164965\F,0,0.08566,-3.400103,-1.038094\C,0,4.619909,2.235078,-1.03289\H,0,5.609017,2.69067,-0.899339\H,0,3.83709,3.011581,-0.970177\H,0,4.563174,1.743702,-2.020265\H,0,-0.009962,-2.615749,1.394092\O,0,-1.304175,-1.087685,1.3937\C,0,-1.738607,0.128327,0.871524\C,0,-2.724046,2.601384,-0.063869\C,0,-1.061738,1.315359,1.192591\C,0,-2.906374,0.164992,0.095045\C,0,-3.389332,1.396799,-0.366165\C,0,-1.555295,2.539003,0.719245\H,0,-0.157608,1.266281,1.798336\H,0,-3.413423,-0.769539,-0.14325\H,0,-4.297682,1.425078,-0.973411\H,0,-1.024544,3.462748,0.963922\C,0,-3.270622,3.93207,-0.541764\H,0,-2.462739,4.665785,-0.691809\H,0,-3.972653,4.3626,0.194422\H,0,-3.818466,3.82122,-1.490981\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1069.035635\RMSE=3.036e-09\Dipole=0.8452782,1.5171533,-0.4068848\Quadrupole=1.558667,1.2355378,-2.7942048,0.4051092,0.8600838,-6.7600986\PG=C01 [X(C16H15F3O2)]\ \@

## 226-1

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H15F3O2\ALEX\07-Jun-2013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=connectivity\BR35conf1\0,1\H,0,0.821853,-0.182655,2.486444\C,0,1.44068,-0.133928,1.587159\C,0,3.025079,0.004625,-0.712879\C,0,0.901269,-0.571994,0.358926\C,0,2.739081,0.365807,1.675923\C,0,3.545277,0.438203,0.520157\C,0,1.711654,-0.490652,-0.783879\H,0,3.15372,0.700761,2.627464\H,0,1.335791,-0.825375,-1.748571\H,0,3.626432,0.043547,-1.620182\C,0,-0.550525,-1.044132,0.359831\O,0,4.808505,0.93787,0.708139\C,0,-0.88906,-2.073503,-0.730091\F,0,-0.874142,-1.540938,-1.990345\F,0,-2.133063,-2.58726,-0.536908\F,0,-0.011747,-3.113999,-0.724295\C,0,5.658367,1.016174,-0.436939\H,0,6.608341,1.430516,-0.076037\H,0,5.229542,1.680546,-1.208673\H,0,5.828477,0.017212,-0.877177\H,0,-0.717308,-1.595706,1.295481\C,0,-1.545603,0.116684,0.307546\C,0,-3.38082,2.248507,0.161227\C,0,

-2.676869,0.139864,1.151875\C,0,-1.367234,1.171104,-0.6001\C,0,-2.2681  
 3,2.244933,-0.698859\C,0,-3.584759,1.211111,1.079304\H,0,-0.481831,1.1  
 53923,-1.237886\H,0,-4.450743,1.228198,1.748131\H,0,-4.095075,3.07449,  
 0.119408\O,0,-2.841618,-0.896336,2.044536\H,0,-3.655191,-0.733096,2.55  
 3264\C,0,-2.053875,3.348188,-1.71559\H,0,-2.53481,4.285823,-1.394778\H  
 ,0,-2.480056,3.07751,-2.698178\H,0,-0.980853,3.545863,-1.867873\\Versi  
 on=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1069.0592723\RMSD=4.499e-09\Dipole=0  
 .0228295,1.2403407,0.2298902\Quadrupole=11.1350491,-10.221666,-0.91338  
 3,-2.7291469,-12.6640529,-4.106897\PG=C01 [X(C16H15F3O2)]\@

**226-2**

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H15F3O2\ALEX\07-Jun-201  
 3\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c  
 onnectivity\BR35conf2\0,1\H,0,0.501744,-1.317824,-1.920437\C,0,1.262  
 233,-0.872131,-1.274434\C,0,3.206475,0.251688,0.389734\C,0,0.930443,0.  
 259593,-0.501666\C,0,2.535158,-1.440597,-1.224025\C,0,3.522267,-0.8770  
 2,-0.389222\C,0,1.917134,0.804643,0.331312\H,0,2.789923,-2.314696,-1.8  
 24586\H,0,1.691791,1.668053,0.952976\H,0,3.948069,0.705695,1.045829\C,  
 0,-0.496519,0.797063,-0.631016\O,0,4.745711,-1.498842,-0.411587\C,0,-0  
 .700401,2.24391,-0.151411\F,0,-0.582417,2.400445,1.193869\F,0,-1.94529  
 5,2.680336,-0.496945\F,0,0.196424,3.087162,-0.738157\C,0,5.775521,-0.9  
 44173,0.406902\H,0,6.661009,-1.570647,0.239063\H,0,5.496162,-0.970537,  
 1.475756\H,0,5.995398,0.099941,0.119979\H,0,-0.706135,0.874887,-1.7100  
 98\C,0,-1.561736,-0.136708,-0.055977\C,0,-3.590358,-1.868875,0.874097\  
 C,0,-1.503688,-0.662579,1.256005\C,0,-2.656153,-0.494932,-0.862162\C,0  
 ,-3.679667,-1.355467,-0.431783\C,0,-2.517763,-1.529115,1.705499\H,0,-2  
 .706762,-0.078477,-1.8719\H,0,-2.462812,-1.928238,2.723084\H,0,-4.3674  
 46,-2.539876,1.248361\O,0,-0.453119,-0.308869,2.062917\H,0,-0.543064,-  
 0.785584,2.907198\C,0,-4.823482,-1.736893,-1.349844\H,0,-5.777355,-1.7  
 87336,-0.800123\H,0,-4.658898,-2.72781,-1.809551\H,0,-4.93755,-1.00778  
 7,-2.167147\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1069.0554419\RMSD=  
 3.419e-09\Dipole=0.0801181,-1.196006,0.6102161\Quadrupole=8.3924138,-1  
 1.0703877,2.6779739,7.0978237,5.6329925,-2.392844\PG=C01 [X(C16H15F3O2  
 )]\@

**226-3**

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H15F3O2\ALEX\07-Jun-201  
 3\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c  
 onnectivity\BR35conf3\0,1\H,0,0.789724,-1.274369,-1.733903\C,0,1.452  
 667,-0.727531,-1.058411\C,0,3.145234,0.650211,0.674596\C,0,0.960586,0.  
 398041,-0.379649\C,0,2.7699,-1.178457,-0.885932\C,0,3.627513,-0.481476

```
, -0.013156\C, 0, 1.828208, 1.078036, 0.496816\H, 0, 3.113394, -2.056213, -1.43
1949\H, 0, 1.476339, 1.94573, 1.049838\H, 0, 3.819828, 1.178861, 1.349318\C, 0,
-0.495126, 0.790564, -0.642324\O, 0, 4.935057, -0.817062, 0.235568\C, 0, -0.85
3961, 2.246835, -0.301082\F, 0, -0.865183, 2.515007, 1.031651\F, 0, -2.09613, 2
.545519, -0.778464\F, 0, 0.019409, 3.116659, -0.88354\C, 0, 5.45969, -1.953751
, -0.449952\H, 0, 6.502547, -2.046973, -0.120633\H, 0, 5.424608, -1.811867, -1.
545312\H, 0, 4.901808, -2.871484, -0.189495\H, 0, -0.633301, 0.764762, -1.7351
41\C, 0, -1.51693, -0.186835, -0.061016\C, 0, -3.458485, -2.010788, 0.879415\C
, 0, -1.507602, -0.604253, 1.291096\C, 0, -2.520048, -0.698156, -0.90175\C, 0, -
3.498114, -1.608743, -0.466704\C, 0, -2.476487, -1.517535, 1.746053\H, 0, -2.5
35106, -0.364769, -1.94306\H, 0, -2.4605, -1.830678, 2.794556\H, 0, -4.203711,
-2.714723, 1.257812\O, 0, -0.547063, -0.100156, 2.129259\H, 0, -0.658236, -0.5
11642, 3.004752\C, 0, -4.53869, -2.15547, -1.423422\H, 0, -5.48367, -2.374974,
-0.90141\H, 0, -4.199044, -3.094404, -1.896474\H, 0, -4.751638, -1.438332, -2.
231807\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1069.0553272\RMSD=3.264
e-09\Dipole=-0.0495337, -2.0300263, -0.0390699\Quadrupole=2.3736608, -6.1
193765, 3.7457156, -0.3673765, -2.7752185, 0.9508835\PG=C01 [X(C16H15F3O2)
]\@
```

## 226-4

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C16H15F3O2\ALEX\07-Jun-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\\BR35conf4\\0,1\H, 0, 0.592403, -1.500273, -1.245577\C, 0, 1.344
466, -0.823817, -0.835238\C, 0, 3.262431, 0.876686, 0.262565\C, 0, 0.954292, 0.
469279, -0.437442\C, 0, 2.663085, -1.2742, -0.700153\C, 0, 3.636279, -0.419042
, -0.143574\C, 0, 1.943147, 1.314983, 0.113448\H, 0, 2.917937, -2.283849, -1.01
9006\H, 0, 1.693824, 2.322856, 0.436146\H, 0, 4.021102, 1.530322, 0.694093\C, 0
, -0.521884, 0.849407, -0.64125\O, 0, 4.950257, -0.747606, 0.047171\C, 0, -0.90
3123, 2.242986, -0.112642\F, 0, -0.688122, 2.362953, 1.230318\F, 0, -2.212716,
2.509765, -0.342385\F, 0, -0.184914, 3.229801, -0.727047\C, 0, 5.363491, -2.06
1767, -0.336683\H, 0, 6.43274, -2.118507, -0.097606\H, 0, 5.212082, -2.227136,
-1.4182\H, 0, 4.811264, -2.833507, 0.22826\H, 0, -0.699054, 0.931861, -1.72639
2\C, 0, -1.496274, -0.201734, -0.10561\C, 0, -3.398153, -2.074904, 0.79261\C, 0
, -1.37427, -0.773262, 1.185256\C, 0, -2.58205, -0.592301, -0.912767\C, 0, -3.5
44205, -1.522118, -0.496155\C, 0, -2.331807, -1.713248, 1.617195\H, 0, -2.6743
41, -0.140695, -1.904493\H, 0, -2.216768, -2.141611, 2.613692\H, 0, -4.130207,
-2.802263, 1.153028\O, 0, -0.376132, -0.484574, 2.074058\H, 0, 0.284389, 0.093
132, 1.646338\C, 0, -4.693857, -1.927569, -1.396355\H, 0, -5.663603, -1.815811
, -0.882652\H, 0, -4.611603, -2.984345, -1.705981\H, 0, -4.720802, -1.311679, -
2.308686\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1069.056164\RMSD=3.96
5e-09\Dipole=0.6571428, -1.4227066, -1.1300036\Quadrupole=6.7147796, -1.7
223422, -4.9924374, -1.7576904, 1.22759, 2.0191384\PG=C01 [X(C16H15F3O2)]\
```

\@

**59-1**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H11F3O3\ALEX\05-Jun-201
3\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR73konf1\0,1\C,0,1.429427,2.479078,0.157553\C,0,0.08209
7,0.496029,-0.303921\C,0,-1.073536,1.287462,-0.343245\H,0,2.408387,2.9
17233,0.352787\H,0,-0.016629,-0.5671,-0.498774\C,0,-2.455498,0.662328,
-0.48875\H,0,-3.149312,1.360151,-0.994897\C,0,-2.589612,-0.745973,1.42
1103\H,0,-1.487195,-0.737679,1.489553\H,0,-3.000686,-0.727315,2.438677
\C,0,-3.342866,-1.504722,-0.839247\H,0,-3.264204,-2.324972,-1.564774\H
,0,-4.346992,-1.051195,-0.920672\C,0,-3.078491,-1.975649,0.606721\H,0,
-2.305525,-2.76023,0.620103\H,0,-4.002965,-2.399472,1.031238\O,0,-2.33
7077,-0.548343,-1.224278\O,0,-3.056893,0.466632,0.798043\C,0,2.489905,
-1.274427,-0.02612\F,0,1.622815,-1.752412,0.914772\F,0,2.024355,-1.653
42,-1.25026\F,0,3.681553,-1.860588,0.169564\H,0,0.34912,4.348348,0.255
064\C,0,0.278232,3.269691,0.104628\H,0,-1.875556,3.28589,-0.157471\C,0
,-0.970669,2.673816,-0.135025\C,0,1.340034,1.081514,-0.039351\C,0,2.59
7681,0.291995,0.061561\O,0,3.705575,0.782621,0.224616\\Version=EM64L-G
09RevA.02\State=1-A\HF=-989.3935912\RMSD=1.694e-09\Dipole=-1.824404,0.
3741795,0.1814644\Quadrupole=-7.4802582,8.9654335,-1.4851753,4.246073,
0.0826003,-1.3466429\PG=C01 [X(C12H11F3O3)]\@

```

**59-2**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H11F3O3\ALEX\05-Jun-201
3\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR73konf2\0,1\C,0,1.26832,2.44099,-0.329618\C,0,0.231595
,0.32854,0.320628\C,0,-1.016287,0.96001,0.398434\H,0,2.164883,2.992668
,-0.612728\H,0,0.285622,-0.732504,0.546438\C,0,-2.248007,0.160583,0.83
009\H,0,-2.437034,0.285157,1.914901\C,0,-2.418203,-1.660973,-0.665171\
H,0,-1.866636,-1.050786,-1.401396\H,0,-2.084677,-2.703212,-0.748874\C,
0,-4.412052,-0.319831,0.011913\H,0,-5.275951,0.20282,-0.419507\H,0,-4.
676531,-0.666486,1.027752\C,0,-3.946872,-1.509539,-0.86295\H,0,-4.1654
19,-1.325623,-1.926837\H,0,-4.479091,-2.423987,-0.556214\O,0,-3.359089
,0.659099,0.085148\O,0,-2.073796,-1.245678,0.673195\C,0,2.865343,-1.10
2659,0.060485\F,0,2.48816,-1.427707,1.330161\F,0,2.062515,-1.791584,-0
.801033\F,0,4.128462,-1.520085,-0.121013\H,0,-0.063278,4.137064,-0.463
353\C,0,0.024574,3.071391,-0.243979\H,0,-2.091024,2.821225,0.167209\C,
0,-1.116395,2.335374,0.116079\C,0,1.382211,1.059313,-0.051946\C,0,2.73
2631,0.445665,-0.177763\O,0,3.744853,1.069687,-0.463049\\Version=EM64L
-G09RevA.02\State=1-A\HF=-989.394621\RMSD=7.998e-09\Dipole=-2.2775298,

```

0.3483845,-0.1858431\Quadrupole=-4.4088248,4.6460077,-0.2371829,2.3729  
903,2.1221933,1.8414114\PG=C01 [X(C12H11F3O3)]\ \@

### 59-3

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H11F3O3\ALEX\05-Jun-201  
3\0\ \# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c  
onnectivity\BR73konf3\0,1\C,0,-1.39536,1.583934,0.217683\C,0,0.12039  
2,-0.205202,-0.461736\C,0,1.202608,0.678589,-0.424477\H,0,-2.389436,1.  
945329,0.469221\H,0,0.277062,-1.247584,-0.735326\C,0,2.599571,0.193475  
, -0.819923\H,0,2.78754,0.381054,-1.895925\C,0,3.14242,-1.570094,0.6545  
35\H,0,2.444556,-1.117887,1.380642\H,0,3.055897,-2.662553,0.71369\C,0,  
4.790579,0.208455,0.062148\H,0,5.497361,0.907439,0.528584\H,0,5.156532  
, -0.045644,-0.9496\C,0,4.58929,-1.075246,0.904075\H,0,4.730122,-0.8696  
27,1.977132\H,0,5.326403,-1.835593,0.600522\O,0,3.542271,0.918602,-0.0  
31268\O,0,2.750339,-1.217519,-0.688155\C,0,-3.737342,-0.314938,0.12902  
4\F,0,-3.814026,0.187773,1.395679\F,0,-4.124764,0.669951,-0.731777\F,0  
, -4.611827,-1.328108,0.027677\H,0,-0.472785,3.511753,0.529835\C,0,-0.3  
10986,2.469101,0.250644\H,0,1.824341,2.713065,-0.028818\C,0,0.980413,2  
.024235,-0.066976\C,0,-1.184789,0.232167,-0.138059\C,0,-2.271756,-0.78  
4332,-0.191152\O,0,-2.096647,-1.961978,-0.469187\Version=EM64L-G09Rev  
A.02\State=1-A\HF=-989.3946107\RMSD=5.747e-09\Dipole=1.8939989,1.11399  
01,0.4636111\Quadrupole=2.1137188,-0.8915641,-1.2221547,-6.407821,1.21  
402,-2.2007279\PG=C01 [X(C12H11F3O3)]\ \@

### 59-4

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H11F3O3\ALEX\05-Jun-201  
3\0\ \# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c  
onnectivity\BR73konf4\0,1\C,0,1.454906,1.642824,0.086655\C,0,-0.2611  
24,-0.029512,-0.38899\C,0,-1.241066,0.966783,-0.407747\H,0,2.489699,1.  
916745,0.276586\H,0,-0.532095,-1.066104,-0.579478\C,0,-2.723794,0.6541  
17,-0.586441\H,0,-3.205551,1.41164,-1.23436\C,0,-3.29718,-0.408251,1.4  
51006\H,0,-2.231723,-0.674296,1.570972\H,0,-3.708463,-0.156618,2.43715  
7\C,0,-4.099641,-1.261475,-0.75561\H,0,-4.177116,-2.17511,-1.359261\H,  
0,-4.946813,-0.597032,-1.00398\C,0,-4.074429,-1.560008,0.760676\H,0,-3  
.572417,-2.519796,0.960853\H,0,-5.107308,-1.62879,1.13838\O,0,-2.85982  
, -0.642289,-1.14746\O,0,-3.418914,0.790724,0.660944\C,0,3.58624,-0.489  
386,0.098972\F,0,4.035821,0.371123,-0.859114\F,0,3.763349,0.111638,1.3  
11704\F,0,4.349882,-1.59258,0.063549\H,0,0.750639,3.679942,0.245029\C,  
0,0.470856,2.639977,0.068692\H,0,-1.636573,3.081162,-0.173821\C,0,-0.8  
67856,2.304867,-0.172792\C,0,1.093412,0.295526,-0.140576\C,0,2.068944,  
-0.829934,-0.13119\O,0,1.763816,-2.003004,-0.290892\Version=EM64L-G09

RevA.02\State=1-A\HF=-989.3942181\RMDS=1.928e-09\Dipole=-1.5208227,1.0  
271361,0.3442287\Quadrupole=0.0850894,1.6871783,-1.7722677,8.7132372,-  
0.1214953,-2.1604927\PG=C01 [X(C12H11F3O3)]\ \@

## 61-1

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H13F3N2O2\ALEX\05-Jun-2  
013\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom  
=connectivity\BR79konf1\0,1\C,0,-1.135476,0.982849,0.157695\C,0,-1.3  
23968,2.269607,-0.374874\C,0,0.163425,0.522694,0.437622\C,0,1.276691,1  
.327816,0.155708\H,0,-2.337473,2.621485,-0.56736\H,0,0.319483,-0.45817  
5,0.88024\C,0,2.693293,0.790008,0.300163\H,0,3.404692,1.608695,0.51894  
5\C,0,2.669836,-1.066605,-1.187974\H,0,1.566214,-1.075971,-1.15108\H,0  
,2.984755,-1.312917,-2.210338\C,0,3.695533,-1.207936,1.088651\H,0,3.73  
8025,-1.809021,2.006823\H,0,4.68721,-0.752767,0.914723\C,0,3.263894,-2  
.043628,-0.134296\H,0,2.501668,-2.782837,0.158708\H,0,4.133903,-2.5899  
18,-0.533718\O,0,2.716722,-0.183315,1.340242\O,0,3.163889,0.26564,-0.9  
49106\C,0,-2.315931,0.087784,0.426485\C,0,-2.335142,-1.202192,-0.41126  
9\F,0,-3.488301,-1.903543,-0.249142\F,0,-2.216566,-0.905057,-1.731318\  
F,0,-1.306412,-2.030195,-0.079882\N,0,-3.576029,0.73346,0.743412\H,0,-  
4.346258,0.116991,0.451171\N,0,-2.844118,-0.096282,1.774531\H,0,-2.384  
556,0.610932,2.366483\H,0,-0.357749,4.085871,-1.047021\C,0,-0.212152,3  
.084383,-0.637582\H,0,1.951361,3.234034,-0.610993\C,0,1.082726,2.61087  
1,-0.385027\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1024.8283951\RMDS=  
2.616e-09\Dipole=0.6094993,0.2553781,-0.0713147\Quadrupole=1.581014,2.  
9419373,-4.5229513,-5.8810886,2.1921994,-0.2273812\PG=C01 [X(C12H13F3N  
2O2)]\ \@

## 61-2

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H13F3N2O2\ALEX\05-Jun-2  
013\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom  
=connectivity\BR79konf2\0,1\C,0,-1.146503,0.804846,0.20525\C,0,-1.11  
0082,2.209216,0.25236\C,0,0.014135,0.086526,-0.13821\C,0,1.209296,0.76  
1933,-0.427078\H,0,-2.010817,2.754862,0.532632\H,0,0.000454,-1.000636,  
-0.176106\C,0,2.446841,-0.038292,-0.836136\H,0,2.496266,-0.151135,-1.9  
37498\C,0,2.95303,-1.46954,0.973806\H,0,2.451802,-0.736444,1.630139\H,  
0,2.719183,-2.48182,1.328589\C,0,4.72733,-0.207987,-0.243712\H,0,5.592  
333,0.442726,-0.05858\H,0,4.890633,-0.756108,-1.189913\C,0,4.477255,-1  
.199184,0.919581\H,0,4.812718,-0.774378,1.879202\H,0,5.039516,-2.12962  
6,0.740748\O,0,3.595883,0.670722,-0.372767\O,0,2.413471,-1.384883,-0.3  
59793\C,0,-2.414485,0.0692,0.557128\C,0,-2.984408,-0.819185,-0.561288\  
F,0,-4.206867,-1.325015,-0.243001\F,0,-3.123549,-0.100673,-1.705297\F,

```
0,-2.168092,-1.872975,-0.826059\N,0,-3.340385,0.750716,1.443886\H,0,-4
.292424,0.411495,1.252131\N,0,-2.612907,-0.496773,1.889183\H,0,-1.8505
53,-0.12922,2.477151\H,0,0.110446,3.975885,-0.007642\C,0,0.082168,2.88
4994,-0.045049\H,0,2.168533,2.69219,-0.603841\C,0,1.238206,2.168451,-0
.384787\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1024.8293798\RMSD=3.13
6e-09\Dipole=1.2787193,0.4395681,0.5435397\Quadrupole=5.0649446,-2.224
6206,-2.840324,-5.8389008,1.1294997,-1.637505\PG=C01 [X(C12H13F3N2O2)]
\\@
```

### 61-3

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H13F3N2O2\ALEX\05-Jun-2
013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\\BR79konf3\\0,1\C,0,1.117102,0.668402,0.29656\C,0,1.1935
36,1.92654,-0.330037\C,0,-0.133239,0.138369,0.653457\C,0,-1.312409,0.8
4953,0.378879\H,0,2.163907,2.335894,-0.610493\H,0,-0.186547,-0.831965,
1.144521\C,0,-2.657224,0.259345,0.809324\H,0,-2.892698,0.539202,1.8552
95\C,0,-2.911643,-1.706441,-0.471796\H,0,-2.230167,-1.251493,-1.211822
\H,0,-2.695253,-2.780555,-0.404558\C,0,-4.796931,-0.107827,-0.129898\H
,0,-5.570357,0.442057,-0.682619\H,0,-5.17096,-0.320052,0.888521\C,0,-4
.389895,-1.421704,-0.83972\H,0,-4.488135,-1.324613,-1.932696\H,0,-5.04
8543,-2.240039,-0.507178\O,0,-3.662222,0.77298,-0.065301\O,0,-2.642014
,-1.167559,0.838171\C,0,2.373719,-0.106083,0.596675\C,0,3.137667,-0.59
0891,-0.645274\F,0,4.191355,-1.3883,-0.324242\F,0,2.311613,-1.30855,-1
.451004\F,0,3.622546,0.453031,-1.368653\N,0,2.361524,-0.946219,1.77953
3\H,0,3.01959,-1.724548,1.638105\N,0,3.251848,0.274169,1.698772\H,0,2.
738165,0.977549,2.249417\H,0,0.075268,3.618617,-1.07893\C,0,0.017851,2
.642134,-0.593927\H,0,-2.146299,2.658338,-0.462242\C,0,-1.23142,2.1081
21,-0.244466\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1024.8294879\RMSD
=5.258e-09\Dipole=-1.2721812,0.1659175,-0.11174\Quadrupole=-0.2672125,
3.7667569,-3.4995443,3.511919,3.251634,0.9679098\PG=C01 [X(C12H13F3N2O
2)]\\@
```

### 61-4

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H13F3N2O2\ALEX\05-Jun-2
013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\\BR79konf4\\0,1\C,0,1.037884,0.455398,0.281182\C,0,1.202
69,1.828713,0.537369\C,0,-0.199829,-0.033487,-0.17219\C,0,-1.274881,0.
844758,-0.374447\H,0,2.164494,2.205617,0.885089\H,0,-0.322457,-1.09915
8,-0.351661\C,0,-2.639992,0.372088,-0.876888\H,0,-2.857973,0.804811,-1
.872722\C,0,-3.878534,0.046162,1.107361\H,0,-2.914346,-0.074853,1.6326
34\H,0,-4.570414,0.592438,1.761773\C,0,-3.961623,-1.587708,-0.778615\H
```

```
,0,-3.877754,-2.65874,-1.005717\H,0,-4.657353,-1.12398,-1.501242\C,0,-
4.440381,-1.331894,0.669852\H,0,-4.069347,-2.117052,1.347596\H,0,-5.54
1878,-1.344119,0.700695\O,0,-2.639934,-1.048899,-0.952063\O,0,-3.70102
,0.875578,-0.057271\C,0,2.181435,-0.499046,0.506054\C,0,3.371072,-0.30
496,-0.44693\F,0,4.318972,-1.267676,-0.291187\F,0,2.948823,-0.350441,-
1.736849\F,0,3.974688,0.896699,-0.246755\N,0,1.840958,-1.843888,0.9310
42\H,0,2.578762,-2.486949,0.613051\N,0,2.58242,-0.89926,1.851322\H,0,1
.844522,-0.561652,2.486409\H,0,0.248723,3.770871,0.547905\C,0,0.125863
,2.705918,0.341506\H,0,-1.951145,2.893397,-0.253629\C,0,-1.105736,2.21
7513,-0.114078\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1024.8293415\RM
SD=5.885e-09\Dipole=-1.3523651,0.0456492,0.5493225\Quadrupole=-2.38866
64,3.5949931,-1.2063267,4.285736,-1.085089,1.5344007\PG=C01 [X(C12H13F
3N2O2)]\\@
```

## 62-1

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H11F3N2O2\ALEX\07-Jun-2
013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\\BR80konf1\\0,1\C,0,1.205816,1.006281,-0.060482\C,0,1.34
1828,2.396963,0.145282\C,0,-0.074961,0.475608,-0.318385\C,0,-1.202565,
1.307191,-0.336328\H,0,2.324211,2.829949,0.33335\H,0,-0.214647,-0.5810
48,-0.52256\C,0,-2.60382,0.726043,-0.473166\H,0,-3.282433,1.452838,-0.
958523\C,0,-2.756151,-0.70648,1.418564\H,0,-1.653608,-0.728081,1.47709
6\H,0,-3.15822,-0.69214,2.43993\C,0,-3.560811,-1.40904,-0.842211\H,0,-
3.519071,-2.219884,-1.581523\H,0,-4.553348,-0.926617,-0.897911\C,0,-3.
284969,-1.911106,0.591001\H,0,-2.529419,-2.712623,0.577853\H,0,-4.2118
92,-2.322603,1.022554\O,0,-2.535314,-0.476469,-1.230376\O,0,-3.196556,
0.526677,0.817716\C,0,2.409143,0.131455,0.01015\C,0,2.26457,-1.385365,
-0.029623\F,0,3.457056,-2.001014,0.15269\F,0,1.415658,-1.818484,0.9435
93\F,0,1.759189,-1.803712,-1.222218\N,0,3.604337,0.639701,0.746347\N,0
,3.70922,0.671652,-0.486323\H,0,0.333799,4.302614,0.269078\C,0,0.21442
6,3.229251,0.111291\H,0,-1.938913,3.331747,-0.128367\C,0,-1.056425,2.6
88132,-0.118836\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1023.6019334\R
MSD=1.469e-09\Dipole=-0.9405339,0.2724801,0.2649074\Quadrupole=-1.4642
773,5.9786221,-4.5143449,5.5995277,0.6628788,-1.129487\PG=C01 [X(C12H1
1F3N2O2)]\\@
```

## 62-2

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H11F3N2O2\ALEX\07-Jun-2
013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\\BR80konf2\\0,1\C,0,1.244198,0.969547,-0.011189\C,0,1.17
6474,2.355569,-0.273619\C,0,0.063615,0.282558,0.34226\C,0,-1.162381,0.
```



```

956389,0.413871\H,0,2.076121,2.907869,-0.544014\H,0,0.077252,-0.781809
,0.55736\C,0,-2.421867,0.19183,0.826724\H,0,-2.62216,0.319483,1.909158
\C,0,-2.623219,-1.619602,-0.676291\H,0,-2.041413,-1.02297,-1.400116\H,
0,-2.319117,-2.671045,-0.759124\C,0,-4.58724,-0.225186,-0.023733\H,0,-
5.431028,0.322792,-0.463749\H,0,-4.875181,-0.570725,0.986239\C,0,-4.14
3261,-1.422444,-0.899232\H,0,-4.338373,-1.224826,-1.965284\H,0,-4.7075
83,-2.322737,-0.607994\O,0,-3.509647,0.723823,0.068788\O,0,-2.290292,-
1.219686,0.669048\C,0,2.553808,0.267809,-0.11961\C,0,2.651788,-1.23672
1,0.102506\F,0,3.92075,-1.679388,-0.068147\F,0,2.257259,-1.575652,1.36
0035\F,0,1.852986,-1.912425,-0.768202\N,0,3.794422,1.04392,0.176955\N,
0,3.587138,0.848534,-1.027432\H,0,-0.089416,4.09942,-0.400415\C,0,-0.0
49763,3.028742,-0.191485\H,0,-2.176524,2.856178,0.195773\C,0,-1.219313
,2.337387,0.148071\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1023.602859
7\RMSD=1.724e-09\Dipole=-1.387958,0.3628698,-0.3248789\Quadrupole=1.42
80769,1.8820364,-3.3101134,4.1589169,1.1050253,1.4973247\PG=C01 [X(C12
H11F3N2O2)]\\@

```

**62-3**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H11F3N2O2\ALEX\07-Jun-2
013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\BR80konf3\0,1\C,0,1.205995,1.006302,-0.060618\C,0,1.34
2167,2.396938,0.14549\C,0,-0.07486,0.475832,-0.318422\C,0,-1.20244,1.3
075,-0.335793\H,0,2.32464,2.829817,0.333326\H,0,-0.214647,-0.580731,-0
.523003\C,0,-2.603724,0.726448,-0.472721\H,0,-3.282363,1.453558,-0.957
598\C,0,-2.755958,-0.707194,1.418143\H,0,-1.653409,-0.728966,1.476455\
H,0,-3.157774,-0.693431,2.439618\C,0,-3.56083,-1.408364,-0.843\H,0,-3.
51905,-2.218799,-1.58275\H,0,-4.553347,-0.925891,-0.89852\C,0,-3.28511
3,-1.911233,0.58998\H,0,-2.529833,-2.712992,0.576454\H,0,-4.212169,-2.
322653,1.021318\O,0,-2.535273,-0.47561,-1.230603\O,0,-3.196371,0.52633
5,0.818087\C,0,2.409238,0.1313,0.009497\C,0,2.26422,-1.385498,-0.02902
9\F,0,3.456499,-2.001372,0.153468\F,0,1.415341,-1.81754,0.944728\F,0,1
.758399,-1.804686,-1.221184\N,0,3.605131,0.639728,0.7444\N,0,3.70902,0
.670859,-0.488386\H,0,0.334296,4.302604,0.27015\C,0,0.214822,3.229295,
0.112074\H,0,-1.93859,3.332014,-0.126939\C,0,-1.05615,2.68833,-0.11786
5\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1023.6019332\RMSD=1.564e-09\
Dipole=-0.9401137,0.2723838,0.2646404\Quadrupole=-1.4623821,5.97937,-4
.5169879,5.5995642,0.6663813,-1.1251528\PG=C01 [X(C12H11F3N2O2)]\\@

```

**62-4**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C12H11F3N2O2\ALEX\07-Jun-2
013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom

```

```
=connectivity\\BR80konf4\\0,1\C,0,1.244061,0.969435,-0.011178\C,0,1.17
6129,2.355401,-0.274033\C,0,0.063671,0.282376,0.342555\C,0,-1.162476,0
.956069,0.41405\H,0,2.075658,2.907762,-0.54466\H,0,0.077465,-0.781922,
0.557951\C,0,-2.421806,0.191244,0.827158\H,0,-2.62147,0.318339,1.90978
8\C,0,-2.6232,-1.619222,-0.676976\H,0,-2.041148,-1.022295,-1.40035\H,0
,-2.319285,-2.670673,-0.760276\C,0,-4.587311,-0.22545,-0.023172\H,0,-5
.431336,0.32275,-0.462443\H,0,-4.874952,-0.572246,0.986452\C,0,-4.1432
04,-1.421637,-0.900128\H,0,-4.33792,-1.22242,-1.965945\H,0,-4.707767,-
2.322232,-0.610325\O,0,-3.509962,0.723683,0.070118\O,0,-2.290372,-1.22
0108,0.668663\C,0,2.553836,0.267962,-0.11955\C,0,2.65207,-1.236576,0.1
0246\F,0,3.920954,-1.679089,-0.068889\F,0,2.258228,-1.575579,1.360141\F
,0,1.852841,-1.912303,-0.767927\N,0,3.794222,1.044252,0.177421\N,0,3.
58727,0.849043,-1.027067\H,0,-0.090057,4.098987,-0.401181\C,0,-0.05017
8,3.028373,-0.191953\H,0,-2.1769,2.855618,0.195537\C,0,-1.219635,2.336
927,0.147901\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1023.6028577\RMSD
=1.707e-09\Dipole=-1.3877376,0.3626373,-0.325369\Quadrupole=1.4254082,
1.8795136,-3.3049218,4.1575813,1.1088702,1.4927818\PG=C01 [X(C12H11F3N
2O2)]\\@
```

## 291-1

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H19F3O1\ALEX\07-Jun-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\\BR86conf1\\0,1\H,0,-0.782493,0.444711,-1.73649\C,0,-1.347
58,0.202348,-0.835998\C,0,-2.822827,-0.392749,1.465352\C,0,-0.728157,0
.309839,0.41967\C,0,-2.688263,-0.192171,-0.95807\C,0,-3.434014,-0.4943
2,0.198879\C,0,-1.488309,0.006982,1.565031\H,0,-3.137607,-0.258635,-1.
947974\H,0,-1.022738,0.083326,2.550573\H,0,-3.411549,-0.629036,2.35251
4\C,0,0.737816,0.705912,0.54492\O,0,-4.746059,-0.892305,0.20324\C,0,0.
964998,2.124962,-0.00527\F,0,1.038502,2.14168,-1.372473\F,0,2.124995,2
.672135,0.463549\F,0,-0.03187,2.977497,0.353388\C,0,-5.405522,-0.99273
3,-1.059882\H,0,-6.431406,-1.311829,-0.836177\H,0,-4.914442,-1.739898,
-1.708982\H,0,-5.421418,-0.01855,-1.580608\H,0,0.990144,0.780122,1.615
235\C,0,1.67173,-0.365393,-0.101851\C,0,4.023415,-1.106683,-0.757093\C
,0,2.342755,-2.832748,0.009654\C,0,3.832603,-2.444596,-0.01952\C,0,1.4
88393,-1.713641,0.634554\C,0,3.169871,0.017579,-0.134408\H,0,3.727594,
-1.234439,-1.814568\H,0,1.995905,-3.014128,-1.024161\H,0,4.199448,-2.3
41936,1.018308\H,0,1.787081,-1.57536,1.690957\H,0,3.512996,0.212584,0.
89781\H,0,1.335329,-0.497913,-1.14478\H,0,5.085537,-0.810342,-0.753659
\H,0,2.196262,-3.771809,0.569006\H,0,4.430188,-3.238087,-0.498759\H,0,
0.426604,-2.001611,0.634691\H,0,3.316946,0.943925,-0.704849\\Version=E
M64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-958.1113037\RMSD=3.624e-09\Dipole=-0.342
5621,-1.1551358,-0.3281867\Quadrupole=5.4002273,-8.8788225,3.4785952,-
```

0.6634871,6.9206417,1.3456042\PG=C01 [X(C15H19F3O1)]\ \@

## 291-2

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H19F3O1\ALEX\07-Jun-2013\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=connectivity\BR86conf2\0,1\H,0,0.560192,0.532253,1.923517\C,0,1.224418,0.267874,1.100308\C,0,2.956442,-0.387691,-1.007959\C,0,0.741614,0.308237,-0.224819\C,0,2.544746,-0.089136,1.374005\C,0,3.422648,-0.421238,0.319971\C,0,1.624393,-0.021684,-1.261849\H,0,2.922441,-0.115517,2.396879\H,0,1.268283,0.002563,-2.294625\H,0,3.612035,-0.638899,-1.840589\C,0,-0.707834,0.667907,-0.524632\O,0,4.697227,-0.758812,0.695561\C,0,-1.005028,2.116649,-0.099797\F,0,-1.211271,2.227073,1.24836\F,0,-2.120045,2.607932,-0.716702\F,0,0.012465,2.959884,-0.421396\C,0,5.622517,-1.084409,-0.342571\H,0,6.570479,-1.309683,0.162287\H,0,5.759747,-0.235055,-1.035707\H,0,5.285463,-1.966324,-0.916588\H,0,-0.849666,0.667472,-1.617791\C,0,-1.690856,-0.376768,0.091678\C,0,-4.085897,-1.112138,0.569477\C,0,-2.332186,-2.854793,0.043503\C,0,-3.821218,-2.48203,-0.081679\C,0,-1.432155,-1.757978,-0.55615\C,0,-3.188534,-0.010313,-0.031191\H,0,-3.882309,-1.185475,1.65363\H,0,-2.079912,-2.981901,1.112065\H,0,-4.093107,-2.433036,-1.152076\H,0,-1.635594,-1.67407,-1.640664\H,0,-3.4378,0.128734,-1.098553\H,0,-1.451889,-0.454071,1.166384\H,0,-5.145666,-0.828239,0.458859\H,0,-2.12921,-3.818423,-0.45301\H,0,-4.454725,-3.257821,0.380052\H,0,-0.372345,-2.032919,-0.446183\H,0,-3.392992,0.94197,0.475501\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-958.1114555\RMSE=4.217e-09\Dipole=0.5211791,-1.2862656,-0.7285155\Quadrupole=7.5944368,-9.0202739,1.4258371,-0.530874,-5.0815789,1.2463521\PG=C01 [X(C15H19F3O1)]\ \@

## 291-3

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H19F3O1\ALEX\07-Jun-2013\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=connectivity\BR86conf3\0,1\H,0,-0.674957,0.663772,-1.698095\C,0,-1.208091,0.376103,-0.794674\C,0,-2.627315,-0.352887,1.503773\C,0,-0.569086,0.464852,0.454427\C,0,-2.535517,-0.06505,-0.909893\C,0,-3.25366,-0.435264,0.243464\C,0,-1.30801,0.093603,1.597051\H,0,-2.994875,-0.113419,-1.896209\H,0,-0.834996,0.156277,2.579826\H,0,-3.193302,-0.636786,2.391752\C,0,0.88238,0.894068,0.618609\O,0,-4.549905,-0.880945,0.251097\C,0,1.186012,2.243412,-0.04499\F,0,1.089007,2.234794,-1.409593\F,0,2.455271,2.655256,0.24943\F,0,0.338594,3.208789,0.403713\C,0,-5.221506,-0.966214,-1.007001\H,0,-6.231011,-1.333006,-0.782034\H,0,-4.709562,-1.671524,-1.686037\H,0,-5.28237,0.022967,-1.495053\H,0,1.037894,1.115354,1.687535\C,0,1.925764,-0.213559,0.260365\C,0,2.886104,-2.451699,1.022555\

```
C,0,2.912022,-1.834319,-1.434923\C,0,2.801584,-2.988386,-0.419627\C,0,
1.83486,-0.759709,-1.180919\C,0,1.81294,-1.375327,1.274322\H,0,3.88596
3,-2.009337,1.184526\H,0,3.912076,-1.371883,-1.346614\H,0,1.830546,-3.
498145,-0.557501\H,0,0.837589,-1.206785,-1.328327\H,0,0.810256,-1.8273
85,1.184592\H,0,2.922349,0.243082,0.387069\H,0,2.77302,-3.273777,1.748
886\H,0,2.822268,-2.217162,-2.465161\H,0,3.591381,-3.737138,-0.598183\
H,0,1.940929,0.056377,-1.908922\H,0,1.899316,-0.981215,2.301991\\Versi
on=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-958.1105243\RMSD=5.003e-09\Dipole=-0
.4105549,-1.1375218,-0.2452396\Quadrupole=5.1114962,-8.6931827,3.58168
66,-1.0197541,7.0729971,1.4592388\PG=C01 [X(C15H19F3O1)]\\@
```

## 291-4

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H19F3O1\ALEX\07-Jun-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\\BR86conf4\\0,1\H,0,0.43222,0.909551,1.847314\C,0,1.073985
,0.560375,1.041216\C,0,2.770009,-0.328992,-1.010751\C,0,0.578344,0.504
223,-0.280195\C,0,2.385216,0.184132,1.336293\C,0,3.244397,-0.267699,0.
313166\C,0,1.449689,0.059356,-1.287209\H,0,2.767349,0.232701,2.356682\
H,0,1.089829,0.010094,-2.317537\H,0,3.411431,-0.667043,-1.823514\C,0,-
0.859458,0.845687,-0.645245\O,0,4.508996,-0.616969,0.710372\C,0,-1.308
622,2.215682,-0.122802\F,0,-1.42124,2.289597,1.238741\F,0,-2.533247,2.
547109,-0.630563\F,0,-0.441326,3.193406,-0.500391\C,0,5.409881,-1.0750
14,-0.299033\H,0,6.350257,-1.300105,0.219852\H,0,5.581417,-0.296841,-1
.06431\H,0,5.026813,-1.986436,-0.792442\H,0,-0.893615,0.987182,-1.7383
38\C,0,-1.885901,-0.292176,-0.332083\C,0,-2.658049,-2.614619,-1.059619
\C,0,-2.959955,-1.876024,1.345291\C,0,-2.692306,-3.072016,0.411482\C,0
,-1.914913,-0.760182,1.13925\C,0,-1.619295,-1.495523,-1.265315\H,0,-3.
657448,-2.236761,-1.343072\H,0,-3.967105,-1.471909,1.13453\H,0,-1.7162
42,-3.520458,0.671993\H,0,-0.917224,-1.145448,1.408673\H,0,-0.60935,-1
.888359,-1.056264\H,0,-2.884118,0.107121,-0.581502\H,0,-2.432584,-3.46
5195,-1.724519\H,0,-2.955858,-2.201298,2.398893\H,0,-3.458545,-3.85238
9,0.553556\H,0,-2.131149,0.085077,1.806883\H,0,-1.623862,-1.157993,-2.
316598\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-958.1103281\RMSD=4.121e
-09\Dipole=0.6266606,-1.3412729,-0.7852453\Quadrupole=6.5845921,-8.311
2513,1.7266592,-0.5308201,-4.3610645,1.3633495\PG=C01 [X(C15H19F3O1)]\
\\@
```

## 290-1

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C11H11F3O4\ALEX\01-Jun-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\\BR113conf1\\0,1\C,0,0.898469,1.213261,0.064831\C,0,1.5148
```

```

37,-1.517181,-0.220218\C,0,-0.148402,0.302158,-0.229235\C,0,2.220601,0
.778516,0.245201\C,0,2.523536,-0.588021,0.109966\C,0,0.201429,-1.07239
9,-0.392845\H,0,2.969701,1.518572,0.516031\H,0,1.791898,-2.560157,-0.3
53556\C,0,-2.664079,-0.047163,0.481903\F,0,-2.154754,-0.871912,1.43606
9\F,0,-3.405685,-0.792023,-0.376053\F,0,-3.497576,0.820509,1.102671\C,
0,-1.55532,0.772796,-0.289748\O,0,-1.924222,1.805866,-0.829459\O,0,-0.
820543,-1.881291,-0.787288\O,0,0.633026,2.542641,0.290865\O,0,3.769095
,-1.120806,0.265022\C,0,-0.630633,-3.297994,-0.725565\H,0,-1.611056,-3
.732562,-0.954587\H,0,-0.302774,-3.605417,0.281758\H,0,0.111897,-3.628
651,-1.472063\C,0,4.838542,-0.224876,0.591884\H,0,4.972198,0.535025,-0
.197187\H,0,5.735805,-0.851466,0.665226\H,0,4.650499,0.279054,1.555366
\C,0,0.742163,3.365749,-0.888632\H,0,1.765761,3.314158,-1.303056\H,0,0
.526035,4.389919,-0.556922\H,0,0.006465,3.051999,-1.643575\\Version=EM
64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1026.5060473\RMSD=4.069e-09\Dipole=2.6950
96,-0.9788299,-0.2660021\Quadrupole=1.1155714,4.327782,-5.4433535,7.25
35088,1.1683234,0.1183767\PG=C01 [X(C11H11F3O4)]\\@

```

**290-2**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C11H11F3O4\ALEX\01-Jun-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\\BR113conf2\\0,1\C,0,-0.072766,-1.135491,-0.330995\C,0,-2.
227673,0.636227,0.018313\C,0,0.182947,0.264538,-0.341089\C,0,-1.355485
,-1.651053,-0.121261\C,0,-2.426806,-0.755751,0.056713\C,0,-0.929005,1.
14096,-0.193262\H,0,-1.559929,-2.718548,-0.127797\H,0,-3.061186,1.3159
81,0.159764\C,0,2.709672,0.181427,0.40925\F,0,2.243661,-0.53411,1.4694
17\F,0,3.464538,1.190829,0.908987\F,0,3.525029,-0.620375,-0.320383\C,0
,1.562447,0.802173,-0.485342\O,0,1.875768,1.748181,-1.190213\O,0,-0.65
2036,2.472603,-0.203526\O,0,1.011047,-1.914892,-0.604101\O,0,-3.643038
,-1.346479,0.248958\C,0,-1.717864,3.394961,0.028503\H,0,-1.255552,4.38
8604,-0.011787\H,0,-2.177813,3.23207,1.019303\H,0,-2.493187,3.310634,-
0.753047\C,0,-4.785005,-0.498652,0.404227\H,0,-4.682426,0.146397,1.294
389\H,0,-5.639689,-1.174642,0.530631\H,0,-4.93421,0.132986,-0.488839\C
,0,0.926426,-3.316719,-0.334821\H,0,0.605734,-3.497046,0.705075\H,0,1.
940196,-3.70447,-0.49197\H,0,0.22375,-3.810096,-1.028296\\Version=EM64
L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1026.5105495\RMSD=4.112e-09\Dipole=-3.16396
23,-0.6817772,0.5867186\Quadrupole=2.1835809,5.839123,-8.0227039,-11.4
302142,-0.1143759,3.490815\PG=C01 [X(C11H11F3O4)]\\@

```

**290-3**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C11H11F3O4\ALEX\01-Jun-201

```

```

3\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR113conf3\0,1\C,0,-0.334911,-0.925188,-0.379073\C,0,-2.
062232,1.237083,0.057072\C,0,0.207747,0.382495,-0.348013\C,0,-1.699095
,-1.178814,-0.158011\C,0,-2.552305,-0.083413,0.065594\C,0,-0.697872,1.
473133,-0.161609\H,0,-2.083018,-2.19302,-0.207065\H,0,-2.765605,2.0461
74,0.234836\C,0,2.648996,-0.283595,0.390405\F,0,2.030892,-0.940146,1.4
12642\F,0,3.593497,0.514716,0.944922\F,0,3.285072,-1.202112,-0.379208\
C,0,1.671024,0.613762,-0.472588\O,0,2.190066,1.501106,-1.130581\O,0,-0
.146529,2.714834,-0.142081\O,0,0.554361,-1.906273,-0.708485\O,0,-3.894
988,-0.194807,0.28802\C,0,-0.999697,3.828634,0.134344\H,0,-0.344325,4.
70768,0.115891\H,0,-1.473922,3.728639,1.126338\H,0,-1.783547,3.926756,
-0.636462\C,0,-4.458246,-1.509544,0.33092\H,0,-4.332374,-2.026789,-0.6
3638\H,0,-5.525455,-1.36722,0.541023\H,0,-3.994033,-2.113082,1.130219\
C,0,0.257802,-3.252722,-0.328148\H,0,-0.025573,-3.304871,0.736305\H,0,
1.184436,-3.813702,-0.500554\H,0,-0.552278,-3.672546,-0.949701\\Versio
n=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1026.5102004\RMSD=5.072e-09\Dipole=-3
.0160309,-1.2769664,0.5847822\Quadrupole=-4.9109836,12.3985999,-7.4876
163,0.0493748,1.0616962,2.9116487\PG=C01 [X(C11H11F3O4)]\@

```

## 290-4

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C11H11F3O4\ALEX\01-Jun-201
3\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR113conf4\0,1\C,0,-0.465108,-0.835753,-0.376449\C,0,-1.
97509,1.414374,0.349079\C,0,0.199238,0.407408,-0.196378\C,0,-1.848694,
-0.972235,-0.175984\C,0,-2.598634,0.161117,0.196752\C,0,-0.599725,1.53
7108,0.144767\H,0,-2.330398,-1.93172,-0.337553\H,0,-2.558454,2.281614,
0.653386\C,0,2.579968,-0.544164,0.423976\F,0,1.916795,-1.261943,1.3710
12\F,0,3.605236,0.087335,1.042764\F,0,3.109963,-1.411724,-0.474937\C,0
,1.674754,0.534348,-0.293412\O,0,2.262393,1.465464,-0.824556\O,0,-0.01
6513,2.756548,0.389638\O,0,0.324722,-1.853059,-0.82281\O,0,-3.943826,0
.145724,0.420672\C,0,0.036904,3.618271,-0.765521\H,0,-0.98182,3.825106
,-1.140994\H,0,0.652259,3.162272,-1.555236\H,0,0.502588,4.550348,-0.41
9042\C,0,-4.630089,-1.105069,0.305419\H,0,-4.553611,-1.506356,-0.72039
8\H,0,-5.678804,-0.889362,0.543482\H,0,-4.226779,-1.845078,1.018316\C,
0,-0.161565,-3.194214,-0.724912\H,0,-0.504204,-3.413078,0.300519\H,0,0
.692255,-3.832361,-0.982586\H,0,-0.986941,-3.368954,-1.437017\\Version
=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1026.5054798\RMSD=5.115e-09\Dipole=-2.
7956316,-1.5881707,-0.4362647\Quadrupole=-2.5508086,7.9974169,-5.44660
84,4.6472654,0.9340583,-0.615537\PG=C01 [X(C11H11F3O4)]\@

```

**272-1**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C14H17F3O1\ALEX\01-Jun-201
3\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR120conf1\0,1\C,0,0.131381,0.090592,0.069541\C,0,-2.576
868,-0.174875,-0.656388\C,0,-0.636478,1.253729,-0.179062\C,0,-0.436021
,-1.202235,-0.040676\C,0,-1.789364,-1.308568,-0.391966\C,0,-1.982244,1
.09254,-0.546358\H,0,-2.239186,-2.302978,-0.463876\H,0,-2.57866,1.9842
01,-0.759958\C,0,-4.048457,-0.314188,-0.988946\H,0,-4.360038,0.511246,
-1.650285\H,0,-4.218918,-1.255192,-1.53791\C,0,-4.919728,-0.302287,0.2
8901\H,0,-4.777105,0.638943,0.843294\H,0,-4.637731,-1.132697,0.955731\
H,0,-5.987851,-0.402557,0.037255\C,0,0.347321,-2.445794,0.339904\H,0,-
0.095823,-3.320628,-0.162381\H,0,1.389833,-2.378435,-0.005356\C,0,0.33
7195,-2.665534,1.87126\H,0,-0.695759,-2.776054,2.237262\H,0,0.790835,-
1.806024,2.388356\H,0,0.903465,-3.572375,2.137468\C,0,-0.057487,2.6517
67,-0.044847\H,0,-0.568921,3.317512,-0.759246\H,0,1.011198,2.657379,-0
.311982\C,0,-0.229872,3.20474,1.388756\H,0,-1.295745,3.222218,1.667927
\H,0,0.166378,4.230646,1.457715\H,0,0.307252,2.567629,2.105494\C,0,1.5
70754,0.24312,0.451913\C,0,2.653956,-0.124777,-0.62917\F,0,2.132874,-0
.724253,-1.728811\F,0,3.258778,1.024858,-1.029333\F,0,3.596216,-0.9475
79,-0.109475\O,0,1.976428,0.706318,1.503903\Version=EM64L-G09RevA.02\
State=1-A\HF=-918.7836138\RMSD=8.841e-09\Dipole=-1.6947349,-0.299059,-
0.3598551\Quadrupole=-1.0946759,6.1406742,-5.0459983,-0.9724523,0.3681
147,-2.0689478\PG=C01 [X(C14H17F3O1)]\@

```

**272-2**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C14H17F3O1\ALEX\01-Jun-201
3\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR120conf2\0,1\C,0,-0.128252,0.11984,0.236212\C,0,2.6732
74,-0.144753,0.100403\C,0,0.670962,1.277875,0.075372\C,0,0.455014,-1.1
67967,0.32969\C,0,1.852038,-1.272761,0.271093\C,0,2.063932,1.116544,0.
002272\H,0,2.310485,-2.26148,0.363586\H,0,2.68848,2.003411,-0.138883\C
,0,4.174179,-0.293735,-0.043457\H,0,4.676429,0.604599,0.352382\H,0,4.5
21496,-1.152488,0.554704\C,0,4.584082,-0.499825,-1.520346\H,0,4.26278,
0.357811,-2.132501\H,0,4.107545,-1.404543,-1.930188\H,0,5.676901,-0.60
6791,-1.613276\C,0,-0.382563,-2.399175,0.626958\H,0,-1.322916,-2.38698
3,0.056258\H,0,0.169623,-3.296662,0.305233\C,0,-0.710102,-2.505205,2.1
35286\H,0,-1.276467,-1.623445,2.472175\H,0,0.216881,-2.560256,2.727458
\H,0,-1.311825,-3.405288,2.339288\C,0,0.074336,2.672986,-0.002249\H,0,
-0.922392,2.643708,-0.470329\H,0,0.713711,3.295834,-0.649099\C,0,-0.03
5501,3.325437,1.394914\H,0,-0.702572,2.731855,2.035586\H,0,-0.436921,4
.348421,1.313429\H,0,0.955631,3.375793,1.873797\C,0,-1.614734,0.276414

```

```
,0.3105\C,0,-2.46261,-0.20723,-0.924298\F,0,-1.722795,-0.841918,-1.867
827\F,0,-3.451606,-1.046866,-0.531327\F,0,-3.028909,0.883074,-1.503673
\O,0,-2.222677,0.824655,1.213966\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\H
F=-918.7835942\RMSD=9.242e-09\Dipole=1.7400439,-0.3068944,-0.0872546\Q
uadrupole=-1.0804034,5.7607895,-4.6803861,1.4136227,0.4987938,-2.69597
5\PG=C01 [X(C14H17F3O1)]\ \@
```

**272-3**

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C14H17F3O1\ALEX\01-Jun-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\\BR120conf3\\0,1\C,0,-0.17101,-0.013495,0.200228\C,0,2.525
908,-0.2066,-0.563847\C,0,0.631189,1.15622,0.203693\C,0,0.355981,-1.27
1541,-0.166898\C,0,1.707817,-1.345873,-0.538422\C,0,1.971983,1.031648,
-0.189188\H,0,2.127093,-2.317434,-0.815417\H,0,2.608756,1.917351,-0.21
3958\C,0,3.994664,-0.313809,-0.921381\H,0,4.142522,-1.133862,-1.643602
\H,0,4.327292,0.616564,-1.411089\C,0,4.865951,-0.571221,0.330204\H,0,4
.562885,-1.50777,0.824801\H,0,4.748358,0.247823,1.057611\H,0,5.931265,
-0.647388,0.058558\C,0,-0.467986,-2.540739,-0.043797\H,0,-1.510825,-2.
363338,-0.349706\H,0,-0.063807,-3.304114,-0.72799\C,0,-0.449838,-3.079
366,1.406115\H,0,-0.871372,-2.335155,2.099012\H,0,0.583032,-3.293254,1
.723258\H,0,-1.04075,-4.006017,1.484343\C,0,0.018052,2.494211,0.608195
\H,0,-0.313825,2.416862,1.657164\H,0,-0.904117,2.648654,0.022362\C,0,0
.928283,3.721649,0.450111\H,0,1.826583,3.636482,1.082097\H,0,0.386651,
4.631775,0.748773\H,0,1.256994,3.842688,-0.594511\C,0,-1.609912,0.0963
44,0.608784\C,0,-2.684095,0.092927,-0.5418\F,0,-2.218617,-0.421847,-1.
707821\F,0,-3.784921,-0.602735,-0.183925\F,0,-3.047122,1.385848,-0.778
007\O,0,-2.005341,0.274577,1.746762\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-
A\HF=-918.7821727\RMSD=1.677e-09\Dipole=1.6072236,-0.2051713,-0.426340
5\Quadrupole=-1.4542755,6.8879497,-5.4336742,0.895576,0.3681073,0.7078
544\PG=C01 [X(C14H17F3O1)]\ \@
```

**272-4**

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C14H17F3O1\ALEX\01-Jun-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\\BR120conf4\\0,1\C,0,-0.11248,-0.171382,0.331134\C,0,2.604
584,-0.200633,-0.420897\C,0,0.588292,-1.406839,0.286757\C,0,0.540047,1
.053038,0.023354\C,0,1.895412,1.009239,-0.337297\C,0,1.934409,-1.39321
4,-0.108074\H,0,2.423974,1.938532,-0.554726\H,0,2.473963,-2.342581,-0.
166244\C,0,4.07967,-0.209268,-0.765504\H,0,4.325418,-1.127737,-1.32418
\H,0,4.313166,0.645372,-1.421833\C,0,4.958547,-0.134743,0.5052\H,0,4.7
50324,-0.989841,1.16754\H,0,4.745863,0.788079,1.06805\H,0,6.028828,-0.
```



```

146551,0.243286\C,0,-0.203492,2.383806,0.121839\H,0,-0.805767,2.525031
,-0.790346\H,0,-0.927023,2.330367,0.95029\C,0,0.681759,3.626018,0.3308
19\H,0,1.318421,3.824681,-0.545346\H,0,1.335642,3.503018,1.208577\H,0,
0.047625,4.511455,0.489849\C,0,-0.090592,-2.738508,0.563053\H,0,-0.657
593,-2.686921,1.502841\H,0,0.68797,-3.506796,0.693393\C,0,-1.034869,-3
.162846,-0.585742\H,0,-1.86236,-2.448075,-0.707946\H,0,-1.472582,-4.15
2288,-0.378485\H,0,-0.486828,-3.21459,-1.539981\C,0,-1.554608,-0.18834
,0.733144\C,0,-2.6299,0.328989,-0.298915\F,0,-2.111739,0.561987,-1.533
043\F,0,-3.601932,-0.607228,-0.43395\F,0,-3.210204,1.474957,0.140656\O
,0,-1.983103,-0.636312,1.783632\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF
=-918.7815988\RMSD=3.850e-09\Dipole=1.7475374,0.1632621,-0.5571678\Qua
drupole=-1.3704493,6.7402816,-5.3698323,-0.9466698,0.6424698,0.9343994
\PG=C01 [X(C14H17F3O1)]\\@

```

## 9-1

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H13F3O2\ALEX\04-Jun-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\\BR22a1\\0,1\H,0,-0.994721,-0.572925,2.141811\C,0,-1.50250
9,-0.288251,1.217018\C,0,-2.807194,0.424856,-1.141947\C,0,-0.781079,0.
391646,0.222515\C,0,-2.85542,-0.61958,1.054881\C,0,-3.51709,-0.260872,
-0.135871\C,0,-1.4582,0.742125,-0.964125\H,0,-3.378172,-1.144881,1.853
083\H,0,-0.93694,1.280408,-1.753342\H,0,-3.332694,0.702905,-2.056343\C
,0,0.701964,0.651128,0.472791\O,0,-4.834295,-0.525078,-0.410201\C,0,1.
220215,1.975091,-0.114262\F,0,1.283081,1.96512,-1.480236\F,0,2.476646,
2.240071,0.333026\F,0,0.42903,3.022243,0.244862\C,0,-5.585491,-1.21433
6,0.590053\H,0,-5.624805,-0.635058,1.530103\H,0,-5.153393,-2.209522,0.
799151\H,0,-6.59706,-1.326518,0.179708\H,0,0.832995,0.784188,1.555491\
C,0,1.598928,-0.505567,0.026443\C,0,3.29253,-2.604507,-0.82468\C,0,2.6
74843,-0.935053,0.836084\C,0,1.39834,-1.14535,-1.207133\C,0,2.230711,-
2.186441,-1.640629\C,0,3.511979,-1.983628,0.411565\H,0,0.560012,-0.824
19,-1.825864\H,0,2.05027,-2.666571,-2.603536\H,0,4.335985,-2.305519,1.
055767\H,0,3.950507,-3.415603,-1.142932\O,0,2.861636,-0.306784,2.04648
1\H,0,3.635319,-0.706291,2.48157\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\H
F=-1029.7306572\RMSD=3.440e-09\Dipole=-0.1415935,-1.6947386,0.973069\Q
uadrupole=9.0984291,-9.053604,-0.0448251,-3.4407286,0.4779866,-2.45998
79\PG=C01 [X(C15H13F3O2)]\\@

```

## 9-2

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H13F3O2\ALEX\04-Jun-201
3\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c

```

```

onnectivity\BR22a2\0,1\H,0,-0.630613,-0.791278,2.260413\C,0,-1.28245
5,-0.491232,1.436294\C,0,-2.952718,0.263652,-0.675584\C,0,-0.756225,0.
313719,0.40351\C,0,-2.610042,-0.916728,1.423768\C,0,-3.459631,-0.53956
2,0.36203\C,0,-1.609915,0.677641,-0.648984\H,0,-3.013928,-1.53651,2.22
5214\H,0,-1.24456,1.303236,-1.460555\H,0,-3.586418,0.574849,-1.50479\C
,0,0.724181,0.678497,0.485191\O,0,-4.748311,-1.001665,0.439742\C,0,1.1
01672,1.990066,-0.2216\F,0,0.995,1.913369,-1.583479\F,0,2.389511,2.329
636,0.051688\F,0,0.311419,3.0208,0.185375\C,0,-5.640059,-0.634939,-0.6
14176\H,0,-5.284535,-1.01463,-1.588993\H,0,-5.755356,0.462089,-0.67634
7\H,0,-6.603706,-1.096793,-0.364201\H,0,0.95559,0.879974,1.540184\C,0,
1.634641,-0.453412,0.006009\C,0,3.33599,-2.514037,-0.915461\C,0,2.7858
97,-0.816238,0.740183\C,0,1.362578,-1.138359,-1.189029\C,0,2.198846,-2
.160573,-1.657627\C,0,3.626966,-1.847246,0.281497\H,0,0.46611,-0.86452
4,-1.746275\H,0,1.963583,-2.676979,-2.589445\H,0,4.51023,-2.118941,0.8
67668\H,0,3.997794,-3.310692,-1.261046\O,0,3.041811,-0.141623,1.912393
\H,0,3.856077,-0.505231,2.302705\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\H
F=-1029.7306439\RMSD=3.864e-09\Dipole=-0.0754743,-1.1457831,0.0023138\
Quadrupole=11.9540221,-10.7669747,-1.1870475,-8.2253058,11.3782042,-0.
1409583\PG=C01 [X(C15H13F3O2)]\@

```

### 9-3

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H13F3O2\ALEX\04-Jun-201
3\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR22a3\0,1\H,0,0.493576,-1.09346,-2.148971\C,0,1.163464,
-0.675285,-1.393548\C,0,2.877347,0.375971,0.547909\C,0,0.671959,0.3015
49,-0.503476\C,0,2.481384,-1.12691,-1.323767\C,0,3.35282,-0.599143,-0.
348594\C,0,1.545065,0.812017,0.466843\H,0,2.859575,-1.880924,-2.015153
\H,0,1.19594,1.556181,1.179124\H,0,3.527381,0.799585,1.312519\C,0,-0.7
90785,0.719374,-0.668122\O,0,4.630825,-1.099123,-0.360812\C,0,-1.16846
4,2.065042,-0.026415\F,0,-1.152808,2.052499,1.332833\F,0,-2.426491,2.4
27536,-0.407882\F,0,-0.324952,3.056083,-0.432968\C,0,5.544551,-0.58160
1,0.606476\H,0,5.194884,-0.782504,1.635299\H,0,5.684546,0.507329,0.481
963\H,0,6.494622,-1.101592,0.428644\H,0,-0.938629,0.922597,-1.741143\C
,0,-1.792491,-0.376445,-0.302776\C,0,-3.681383,-2.419062,0.240921\C,0,
-1.762772,-1.075538,0.9287\C,0,-2.791928,-0.720367,-1.229945\C,0,-3.73
3364,-1.727875,-0.977655\C,0,-2.700859,-2.093621,1.186293\H,0,-2.82335
7,-0.176242,-2.176821\H,0,-4.492917,-1.969074,-1.722628\H,0,-2.656553,
-2.625092,2.141868\H,0,-4.399827,-3.210875,0.461742\O,0,-0.805561,-0.7
3869,1.849065\H,0,-0.890356,-1.337127,2.612623\\Version=EM64L-G09RevA.
02\State=1-A\HF=-1029.7267877\RMSD=2.524e-09\Dipole=0.3308943,-1.20115
83,0.5945211\Quadrupole=4.7965695,-7.9704821,3.1739125,7.9533451,6.182
068,-3.4599713\PG=C01 [X(C15H13F3O2)]\@

```

## 9-4

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C15H13F3O2\ALEX\04-Jun-201
3\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=c
onnectivity\BR22a4\0,1\H,0,0.833677,-0.962966,-2.006399\C,0,1.371301
,-0.485104,-1.183327\C,0,2.746952,0.718364,0.920165\C,0,0.691663,0.425
028,-0.359127\C,0,2.720382,-0.808233,-0.974397\C,0,3.417705,-0.199539,
0.08672\C,0,1.401378,1.019787,0.702047\H,0,3.210969,-1.519437,-1.63767
\H,0,0.902208,1.71942,1.368398\H,0,3.299351,1.181049,1.739021\C,0,-0.7
82091,0.687831,-0.675619\O,0,4.736086,-0.427881,0.392365\C,0,-1.337531
,2.023574,-0.153434\F,0,-1.475885,2.073636,1.198396\F,0,-2.569871,2.25
5359,-0.689654\F,0,-0.537726,3.064662,-0.519005\C,0,5.446514,-1.354887
,-0.42833\H,0,5.476104,-1.017722,-1.480234\H,0,4.987753,-2.359405,-0.3
86561\H,0,6.465412,-1.394454,-0.022248\H,0,-0.847075,0.818592,-1.76758
3\C,0,-1.711954,-0.476764,-0.333079\C,0,-3.46027,-2.652092,0.165593\C,
0,-1.736604,-1.104804,0.936259\C,0,-2.588768,-0.958027,-1.321276\C,0,-
3.459325,-2.032516,-1.091955\C,0,-2.602799,-2.18976,1.171635\H,0,-2.58
0582,-0.467987,-2.297735\H,0,-4.124177,-2.37962,-1.884157\H,0,-2.60158
9,-2.663992,2.15792\H,0,-4.125387,-3.493343,0.370115\O,0,-0.902895,-0.
633211,1.915412\H,0,-1.010176,-1.191465,2.706046\Version=EM64L-G09Rev
A.02\State=1-A\HF=-1029.7268558\RMSD=2.778e-09\Dipole=0.3531718,-1.905
6591,-0.2014479\Quadrupole=1.535636,-5.3674772,3.8318412,1.3343413,-3.
6973189,-1.1137502\PG=C01 [X(C15H13F3O2)]\@

```

## 71-1

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C21H24F3N1O4\ALEX\08-Jun-2
013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\BR38conf1\0,1\C,0,-2.167058,0.870683,-0.951685\C,0,-1.
864828,2.473208,1.326919\C,0,-2.550737,0.371273,0.301908\C,0,-1.623271
,2.155036,-1.080411\C,0,-1.467191,2.962019,0.06466\C,0,-2.398609,1.187
704,1.436679\H,0,-1.319441,2.511013,-2.063459\H,0,-1.736568,3.111464,2
.201756\C,0,-4.553741,-1.160954,-0.030465\F,0,-5.321931,-0.317647,0.71
0485\F,0,-5.027731,-2.418443,0.149519\F,0,-4.712007,-0.837839,-1.33726
7\O,0,-0.923539,4.220579,0.062158\C,0,-0.550391,4.774595,-1.203188\H,0
,0.240519,4.172023,-1.684567\H,0,-0.170852,5.780817,-0.986184\H,0,-1.4
19495,4.837647,-1.88086\H,0,-2.693609,0.808064,2.417919\H,0,-2.273582,
0.237602,-1.831845\C,0,-3.086615,-1.0418,0.430184\H,0,-3.088534,-1.350
774,1.490125\O,0,-2.368748,-1.987666,-0.373547\C,0,-1.003759,-2.080401
,-0.164939\C,0,1.807482,-2.253471,0.039817\C,0,-0.247155,-2.543956,-1.
254976\C,0,-0.367382,-1.744749,1.041668\C,0,1.02834,-1.834033,1.132563
\C,0,1.145231,-2.625394,-1.146244\H,0,-0.762279,-2.810291,-2.17881\H,0

```

```
, -0.940789, -1.386597, 1.895047\H, 0, 1.524861, -1.53613, 2.057039\H, 0, 1.732
145, -2.959612, -2.005643\C, 0, 3.318621, -2.16127, 0.092278\H, 0, 3.794843, -2
.920273, -0.547442\H, 0, 3.670389, -2.300314, 1.124477\C, 0, 3.778878, -0.7701
06, -0.418056\H, 0, 3.328087, -0.607441, -1.408717\C, 0, 3.232118, 0.316721, 0.
534054\O, 0, 2.542487, 1.272348, -0.146137\C, 0, 1.940323, 2.300743, 0.680908\
H, 0, 1.481113, 3.008715, -0.016005\H, 0, 2.703805, 2.791592, 1.30118\H, 0, 1.17
1889, 1.854843, 1.327618\N, 0, 5.235711, -0.685841, -0.605006\C, 0, 6.043126, -
0.874163, 0.605182\H, 0, 5.775687, -1.821491, 1.092491\H, 0, 5.925406, -0.0563
88, 1.344766\H, 0, 7.10146, -0.928043, 0.302472\C, 0, 5.6284, 0.540497, -1.3030
47\H, 0, 6.694212, 0.469493, -1.573563\H, 0, 5.488416, 1.462023, -0.694559\H, 0
, 5.034524, 0.64406, -2.224649\O, 0, 3.423816, 0.342384, 1.741145\\Version=EM
64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1470.3127717\RMSD=5.105e-09\Dipole=0.9910
385, 1.4830676, -0.6011648\Quadrupole=-12.049566, 6.1354702, 5.9140958, -2.
4383731, -7.1861608, -5.5987426\PG=C01 [X(C21H24F3N1O4)]\@
```

## 71-2

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C21H24F3N1O4\ALEX\07-Jun-2
013\0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\BR38conf2\0,1\C,0,3.641535,-0.345998,-0.88109\C,0,4.62
0313,-1.460807,1.497538\C,0,3.275952,0.216291,0.349859\C,0,4.481176,-1
.466897,-0.938991\C,0,4.976457,-2.029412,0.255562\C,0,3.778213,-0.3491
57,1.536756\H,0,4.7428,-1.890233,-1.907586\H,0,5.011528,-1.909504,2.41
1131\C,0,3.206879,2.746851,0.23238\F,0,4.1507,2.816196,1.210183\F,0,2.
417314,3.844164,0.34222\F,0,3.835318,2.801054,-0.966291\O,0,5.798902,-
3.121231,0.321965\C,0,6.1839,-3.733676,-0.911341\H,0,5.302276,-4.10268
1,-1.464906\H,0,6.83017,-4.576295,-0.635385\H,0,6.742186,-3.026648,-1.
550228\H,0,3.507181,0.08965,2.50005\H,0,3.255442,0.092073,-1.801346\C,
0,2.391561,1.446594,0.403951\H,0,1.908193,1.526193,1.393629\O,0,1.4094
78,1.490188,-0.631628\C,0,0.303169,0.671848,-0.512759\C,0,-2.056747,-0
.886555,-0.469456\C,0,0.113273,-0.282637,0.502723\C,0,-0.675952,0.8434
89,-1.508992\C,0,-1.840574,0.070957,-1.482074\C,0,-1.065966,-1.044053,
0.513434\H,0,0.87617,-0.460101,1.258317\H,0,-0.507427,1.587176,-2.2889
38\H,0,-2.603685,0.216222,-2.248129\H,0,-1.208249,-1.786448,1.303061\C
,0,-3.34773,-1.677476,-0.402898\H,0,-3.184962,-2.658626,0.069122\H,0,-
3.741132,-1.839388,-1.416502\C,0,-4.41404,-0.938598,0.439852\H,0,-3.95
8262,-0.644768,1.397206\C,0,-4.867623,0.340508,-0.293259\O,0,-5.003572
,1.38399,0.571859\C,0,-5.507434,2.607221,-0.020712\H,0,-5.559544,3.328
746,0.803113\H,0,-6.500648,2.43688,-0.460715\H,0,-4.821643,2.955998,-0
.806364\N,0,-5.561753,-1.804774,0.771524\C,0,-6.33955,-2.277629,-0.378
509\H,0,-5.67837,-2.777061,-1.09947\H,0,-6.880572,-1.466323,-0.908292\
H,0,-7.074635,-3.013181,-0.01455\C,0,-6.437305,-1.21636,1.788108\H,0,-
7.155759,-1.982835,2.120609\H,0,-7.012229,-0.336142,1.42591\H,0,-5.832
```

```
809,-0.897233,2.651103\O,0,-5.163655,0.398078,-1.478073\\Version=EM64L-
G09RevA.02\State=1-A\HF=-1470.3176099\RMSD=4.326e-09\Dipole=-0.230371
4,-1.1003053,0.4717255\Quadrupole=4.9988347,-3.3609831,-1.6378516,-16.
5470929,-10.9899857,4.5488813\PG=C01 [X(C21H24F3N1O4)]\\@
```

### 71-3

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C21H24F3N1O4\ALEX\08-Jun-2
013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\BR38conf3\0,1\C,0,2.523067,1.312694,-1.176581\C,0,1.55
6826,1.952531,1.369678\C,0,2.56012,0.349169,-0.161731\C,0,2.005989,2.5
96437,-0.941221\C,0,1.51123,2.915372,0.338515\C,0,2.081033,0.686217,1.
119658\H,0,1.980141,3.323577,-1.751465\H,0,1.167818,2.218955,2.352905\
C,0,4.521435,-1.250297,0.06152\F,0,5.335003,-0.352883,-0.558376\F,0,4.
980389,-2.492876,-0.226878\F,0,4.629467,-1.064116,1.398935\O,0,0.94699
2,4.117033,0.680155\C,0,0.852217,5.114212,-0.341115\H,0,1.85207,5.3953
66,-0.71552\H,0,0.373993,5.980532,0.132425\H,0,0.235878,4.759439,-1.18
6183\H,0,2.098201,-0.064061,1.909189\H,0,2.890905,1.060338,-2.174154\C
,0,3.076796,-1.049798,-0.441421\H,0,3.116554,-1.227231,-1.530741\O,0,2
.313635,-2.072455,0.209771\C,0,0.956168,-2.116403,-0.054361\C,0,-1.849
928,-2.217337,-0.356111\C,0,0.167984,-2.76442,0.912957\C,0,0.35409,-1.
559688,-1.195205\C,0,-1.03992,-1.613028,-1.33309\C,0,-1.221141,-2.8091
24,0.756926\H,0,0.656651,-3.200529,1.78517\H,0,0.950977,-1.056105,-1.9
53379\H,0,-1.511063,-1.140721,-2.196327\H,0,-1.832228,-3.287843,1.5264
72\C,0,-3.35817,-2.093114,-0.423179\H,0,-3.860034,-2.961818,0.030351\H
,0,-3.683633,-2.006181,-1.469559\C,0,-3.814741,-0.833702,0.358804\H,0,
-3.392895,-0.896971,1.373229\C,0,-3.223529,0.421199,-0.321287\O,0,-2.5
46249,1.195344,0.568757\C,0,-1.923085,2.377362,0.005875\H,0,-1.424984,
2.877675,0.84241\H,0,-2.683487,3.026139,-0.453347\H,0,-1.186992,2.0823
45,-0.755388\N,0,-5.27534,-0.759685,0.51932\C,0,-6.046737,-0.670699,-0
.725348\H,0,-5.780569,-1.501893,-1.392329\H,0,-5.889864,0.280303,-1.27
364\H,0,-7.115043,-0.760894,-0.470031\C,0,-5.670666,0.299967,1.450471\
H,0,-6.74614,0.198449,1.667749\H,0,-5.4946,1.325884,1.056224\H,0,-5.10
696,0.192181,2.390335\O,0,-3.377537,0.710634,-1.499346\\Version=EM64L-
G09RevA.02\State=1-A\HF=-1470.3130648\RMSD=5.028e-09\Dipole=-0.8238257
,1.6709094,-0.3578663\Quadrupole=-11.973585,9.2028685,2.7707165,5.5398
895,-9.2298754,-4.3736309\PG=C01 [X(C21H24F3N1O4)]\\@
```

### 71-4

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C21H24F3N1O4\ALEX\08-Jun-2
013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\BR38conf4\0,1\C,0,3.082478,1.735267,-0.710611\C,0,0.79
```

```

9923,1.812952,0.901356\C,0,2.664922,0.563062,-0.06056\C,0,2.381594,2.9
4286,-0.574073\C,0,1.226754,2.97865,0.231481\C,0,1.509303,0.622693,0.7
50989\H,0,2.735203,3.831495,-1.094985\H,0,-0.104253,1.845534,1.508033\
C,0,3.768063,-1.559968,0.886668\F,0,4.4981,-0.80049,1.748005\F,0,4.523
605,-2.631726,0.536303\F,0,2.69012,-2.038983,1.569974\O,0,0.438818,4.0
86391,0.417565\C,0,0.822337,5.289548,-0.252137\H,0,1.821733,5.626269,0
.075207\H,0,0.068949,6.037651,0.02505\H,0,0.829068,5.151366,-1.348201\
H,0,1.142654,-0.269026,1.252947\H,0,3.969033,1.706728,-1.349021\C,0,3.
396259,-0.726964,-0.359796\H,0,4.365814,-0.488737,-0.819919\O,0,2.7549
43,-1.591861,-1.338074\C,0,1.365242,-1.663225,-1.315577\C,0,-1.447891,
-1.770808,-1.253656\C,0,0.724977,-2.699004,-0.618477\C,0,0.613832,-0.7
12887,-2.023331\C,0,-0.7847,-0.76793,-1.984263\C,0,-0.675007,-2.744081
,-0.591089\H,0,1.325871,-3.435572,-0.087411\H,0,1.134087,0.079292,-2.5
61105\H,0,-1.374054,-0.00901,-2.501171\H,0,-1.178539,-3.536866,-0.0318
2\C,0,-2.95414,-1.745821,-1.088832\H,0,-3.381928,-2.759546,-1.139764\H
,0,-3.40786,-1.140182,-1.885022\C,0,-3.329747,-1.170508,0.299593\H,0,-
2.809382,-1.769992,1.061293\C,0,-2.813569,0.26884,0.525305\O,0,-3.0531
37,1.070349,-0.551004\C,0,-2.685999,2.464098,-0.383478\H,0,-3.033372,2
.963063,-1.296383\H,0,-1.598692,2.560979,-0.27326\H,0,-3.178117,2.8829
61,0.505766\N,0,-4.768414,-1.295957,0.591516\C,0,-5.661614,-0.525431,-
0.276893\H,0,-5.44938,-0.748005,-1.331322\H,0,-5.583895,0.57305,-0.131
145\H,0,-6.697648,-0.831268,-0.060244\C,0,-5.079904,-1.059005,2.004378
\H,0,-6.129133,-1.343163,2.184995\H,0,-4.942963,-0.001627,2.317192\H,0
,-4.427905,-1.685868,2.63166\O,0,-2.34831,0.669987,1.581198\\Version=E
M64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1470.3049246\RMSD=5.296e-09\Dipole=-1.01
02289,2.0785329,-1.2455355\Quadrupole=-0.1454529,9.812554,-9.6671011,8
.2048036,-2.8430294,-9.4794205\PG=C01 [X(C21H24F3N1O4)]\\@

```

## 72-1

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C21H24F3N1O4\ALEX\08-Jun-2
013\0\#\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\BR39conf1\0,1\C,0,2.256755,0.849673,0.641611\C,0,4.455
517,0.669164,-1.083464\C,0,2.540033,-0.379912,0.022878\C,0,3.055776,1.
981368,0.412456\C,0,4.160827,1.896831,-0.455216\C,0,3.653129,-0.445992
,-0.840428\H,0,2.80439,2.91576,0.91214\H,0,5.316048,0.613243,-1.751228
\C,0,1.235955,-1.904291,1.624256\F,0,2.291272,-1.893141,2.480779\F,0,0
.638095,-3.121219,1.7281\F,0,0.332013,-0.983896,2.087433\O,0,5.006094,
2.93478,-0.753206\C,0,4.738869,4.194453,-0.134777\H,0,3.742333,4.57655
4,-0.420256\H,0,5.517515,4.876851,-0.498792\H,0,4.79222,4.117996,0.966
07\H,0,3.888326,-1.391966,-1.334347\H,0,1.406027,0.945416,1.313636\C,0
,1.679051,-1.630196,0.177333\H,0,2.309127,-2.4972,-0.063735\O,0,0.9037
27,-3.940045,-1.296457\C,0,0.100752,-2.830891,-1.441425\C,0,-1.500408,

```

```
-0.516795,-1.702847\C,0,0.462273,-1.653372,-0.75018\C,0,-1.042737,-2.8
44801,-2.261427\C,0,-1.839313,-1.699828,-2.382057\C,0,-0.347611,-0.519
864,-0.900202\H,0,-1.304912,-3.759818,-2.801391\H,0,-2.728334,-1.72578
4,-3.017096\H,0,-0.073988,0.39422,-0.377451\C,0,-2.382967,0.71237,-1.7
64976\H,0,-2.936209,0.757701,-2.715623\H,0,-1.764189,1.616851,-1.67828
7\C,0,-3.432398,0.708061,-0.627812\H,0,-3.957144,-0.258965,-0.643936\C
,0,-2.739235,0.855164,0.744129\O,0,-3.323994,0.051453,1.672756\C,0,-2.
80356,0.180587,3.021673\H,0,-3.438221,-0.467285,3.637836\H,0,-2.864435
,1.226538,3.35499\H,0,-1.75876,-0.152974,3.049918\N,0,-4.462835,1.7457
08,-0.822197\C,0,-3.975241,3.128128,-0.774439\H,0,-3.152307,3.261626,-
1.489456\H,0,-3.614832,3.434214,0.229846\H,0,-4.803118,3.7926,-1.06949
\C,0,-5.619323,1.569619,0.059726\H,0,-6.418056,2.255062,-0.266773\H,0,
-5.400089,1.776946,1.12986\H,0,-5.985288,0.534287,-0.01894\O,0,-1.8555
13,1.661845,0.99813\H,0,0.531951,-4.658638,-1.837574\\Version=EM64L-G0
9RevA.02\State=1-A\HF=-1470.3323086\RMSD=2.131e-09\Dipole=-0.9079004,0
.1327033,-0.6560033\Quadrupole=-2.8938679,8.141298,-5.2474301,5.661323
7,-2.4064506,11.2919524\PG=C01 [X(C21H24F3N1O4)]\\@
```

## 72-2

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C21H24F3N1O4\ALEX\08-Jun-2
013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\\BR39conf2\\0,1\C,0,-3.661638,0.330713,-0.616668\C,0,-2.
952148,-2.01499,0.713748\C,0,-2.483882,0.314887,0.147012\C,0,-4.486084
,-0.798856,-0.731266\C,0,-4.130446,-1.98421,-0.059656\C,0,-2.141951,-0
.88237,0.813123\H,0,-5.391496,-0.742507,-1.33415\H,0,-2.688092,-2.9383
83,1.230405\C,0,-1.119655,1.950438,1.573242\F,0,-2.139977,2.004361,2.4
69676\F,0,-0.517893,3.169962,1.564737\F,0,-0.19863,1.062932,2.064582\O
,0,-4.852961,-3.14944,-0.089711\C,0,-6.054077,-3.15555,-0.86168\H,0,-6
.775105,-2.40756,-0.485538\H,0,-6.473899,-4.163714,-0.753038\H,0,-5.84
6066,-2.949747,-1.927201\H,0,-1.239255,-0.937487,1.418464\H,0,-3.94406
5,1.246529,-1.141853\C,0,-1.622032,1.57378,0.168628\H,0,-2.266687,2.41
9924,-0.105207\O,0,-0.932625,3.776876,-1.496168\C,0,-0.12385,2.666535,
-1.594804\C,0,1.493597,0.355026,-1.75608\C,0,-0.445066,1.537484,-0.808
805\C,0,0.986282,2.632854,-2.458699\C,0,1.792023,1.490135,-2.529276\C,
0,0.371855,0.403601,-0.911636\H,0,1.216413,3.509992,-3.07127\H,0,2.656
733,1.480273,-3.197504\H,0,0.132247,-0.474316,-0.315928\C,0,2.391934,-
0.864281,-1.759995\H,0,2.915377,-0.970374,-2.722558\H,0,1.790713,-1.76
8255,-1.587915\C,0,3.476591,-0.764046,-0.660645\H,0,3.982122,0.208231,
-0.759378\C,0,2.830837,-0.830382,0.740431\O,0,3.439194,0.033253,1.5975
46\C,0,2.969357,-0.020975,2.969973\H,0,3.620181,0.665933,3.523917\H,0,
3.051682,-1.045456,3.360331\H,0,1.923307,0.306333,3.017596\N,0,4.51943
,-1.795575,-0.818059\C,0,4.059559,-3.179185,-0.658126\H,0,3.215466,-3.
```

```

375599,-1.332754\H,0,3.739408,-3.421154,0.376826\H,0,4.889322,-3.84882
6,-0.935534\C,0,5.70293,-1.539392,0.006283\H,0,6.502008,-2.233234,-0.3
01207\H,0,5.526884,-1.673991,1.095786\H,0,6.046175,-0.506321,-0.158009
\O,0,1.965241,-1.627461,1.074227\H,0,-0.586485,4.460324,-2.096613\\Ver
sion=EM64L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1470.3321848\RMSD=2.002e-09\Dipole
=0.1284826,0.410772,-1.3836085\Quadrupole=10.417001,-4.4660346,-5.9509
664,4.2580984,9.7091355,-7.3914683\PG=C01 [X(C21H24F3N1O4)]\\@

```

## 72-3

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C21H24F3N1O4\ALEX\08-Jun-2
013\0\\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\\BR39conf3\\0,1\C,0,-2.700388,1.234913,-0.725187\C,0,-2.
09827,2.333215,1.779542\C,0,-2.473833,0.375149,0.359927\C,0,-2.63692,2
.631287,-0.574264\C,0,-2.332307,3.187749,0.681088\C,0,-2.170455,0.9514
55,1.611958\H,0,-2.825532,3.266885,-1.438522\H,0,-1.865742,2.775397,2.
749081\C,0,-3.278608,-1.742171,-0.879152\F,0,-4.551946,-1.259808,-0.88
4881\F,0,-3.355577,-3.094734,-0.768984\F,0,-2.740849,-1.474533,-2.1079
62\O,0,-2.240285,4.530658,0.944132\C,0,-2.478041,5.427264,-0.141874\H,
0,-1.748278,5.270691,-0.9566\H,0,-2.361413,6.436546,0.273001\H,0,-3.49
9008,5.303735,-0.545497\H,0,-1.977857,0.296159,2.464793\H,0,-2.93946,0
.830845,-1.706656\C,0,-2.455355,-1.149804,0.274265\H,0,-2.951452,-1.54
0522,1.173877\O,0,-1.611345,-3.374266,1.844943\C,0,-0.65544,-2.810058,
1.030081\C,0,1.258299,-1.594312,-0.657338\C,0,-1.029332,-1.701656,0.23
8992\C,0,0.664165,-3.295066,0.984324\C,0,1.611803,-2.690483,0.14965\C,
0,-0.061594,-1.120233,-0.592044\H,0,0.943997,-4.149295,1.60855\H,0,2.6
39084,-3.057012,0.135799\H,0,-0.349313,-0.254874,-1.191747\C,0,2.28703
4,-0.875186,-1.505638\H,0,1.837016,-0.493315,-2.434866\H,0,3.102714,-1
.562981,-1.769355\C,0,2.867928,0.341324,-0.747474\H,0,2.030303,0.94730
8,-0.371094\C,0,3.696724,-0.140962,0.460393\O,0,3.502039,0.663657,1.54
3174\C,0,4.316434,0.342862,2.697677\H,0,4.04359,1.082422,3.459779\H,0,
5.384011,0.413078,2.443397\H,0,4.09697,-0.677857,3.043326\N,0,3.660669
,1.221808,-1.626288\C,0,4.874008,0.617717,-2.185613\H,0,4.625863,-0.32
6272,-2.688743\H,0,5.654885,0.408656,-1.424456\H,0,5.28885,1.312543,-2
.933254\C,0,3.956345,2.51881,-1.013601\H,0,4.379036,3.18341,-1.784446\
H,0,4.680714,2.459523,-0.172025\H,0,3.024506,2.963823,-0.63205\O,0,4.5
02743,-1.059774,0.434685\H,0,-1.201197,-4.112936,2.328428\\Version=EM6
4L-G09RevA.02\State=1-A\HF=-1470.332395\RMSD=4.738e-09\Dipole=0.924713
3,1.0504131,0.8770102\Quadrupole=-12.959012,9.6853587,3.2736533,-3.070
3225,2.5937061,-12.455646\PG=C01 [X(C21H24F3N1O4)]\\@

```



**72-4**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C21H24F3N1O4\ALEX\08-Jun-2
013\0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom
=connectivity\BR39conf4\0,1\C,0,-2.39273,1.22765,1.294451\C,0,-2.293
858,2.566606,-1.149589\C,0,-2.45605,0.479062,0.108225\C,0,-2.278375,2.
625314,1.282488\C,0,-2.227472,3.304242,0.049266\C,0,-2.403603,1.17415,
-1.11762\H,0,-2.234664,3.168027,2.225834\H,0,-2.260327,3.10457,-2.0977
79\C,0,-3.279053,-1.754332,-0.880591\F,0,-4.519691,-1.217389,-1.035765
\F,0,-3.437162,-3.072466,-0.585884\F,0,-2.658756,-1.694108,-2.098126\O
,0,-2.118396,4.663925,-0.093632\C,0,-2.060018,5.445477,1.100083\H,0,-2
.972071,5.312589,1.70936\H,0,-1.981886,6.489237,0.770138\H,0,-1.178187
,5.178937,1.710281\H,0,-2.459782,0.63015,-2.058328\H,0,-2.423554,0.706
11,2.254239\C,0,-2.492983,-1.042063,0.231216\H,0,-3.05666,-1.287114,1.
141686\O,0,-1.828992,-3.004496,2.185421\C,0,-0.80876,-2.617711,1.34491
1\C,0,1.238567,-1.774502,-0.410827\C,0,-1.093367,-1.645078,0.360999\C,
0,0.489013,-3.148238,1.4573\C,0,1.503288,-2.727098,0.588674\C,0,-0.060
555,-1.24886,-0.499783\H,0,0.699868,-3.89259,2.231338\H,0,2.513452,-3.
124571,0.696671\H,0,-0.277151,-0.488969,-1.252184\C,0,2.334966,-1.2511
17,-1.315851\H,0,1.958389,-1.077646,-2.33573\H,0,3.157741,-1.977676,-1.
365891\C,0,2.877086,0.100314,-0.795986\H,0,2.024,0.773578,-0.624255\C
,0,3.607227,-0.109542,0.545951\O,0,3.374729,0.92751,1.40044\C,0,4.1062
35,0.864193,2.649238\H,0,3.81338,1.763844,3.203495\H,0,5.189015,0.8535
47,2.457381\H,0,3.832195,-0.045712,3.202829\N,0,3.746809,0.768878,-1.7
82216\C,0,4.997023,0.067199,-2.088924\H,0,4.784566,-0.969845,-2.380944
\H,0,5.712604,0.047595,-1.239816\H,0,5.476298,0.577442,-2.939674\C,0,3
.99992,2.174742,-1.459283\H,0,4.489346,2.651174,-2.324117\H,0,4.650855
,2.318222,-0.569253\H,0,3.042703,2.683743,-1.26802\O,0,4.379236,-1.025
871,0.787624\H,0,-1.478937,-3.672114,2.801317\Version=EM64L-G09RevA.0
2\State=1-A\HF=-1470.3324616\RMSD=5.053e-09\Dipole=1.0025994,1.2046745
,1.8943133\Quadrupole=-14.1472035,7.1452271,7.0019764,-0.3947938,-5.21
66711,-0.449279\PG=C01 [X(C21H24F3N1O4)]\@

```

**288-1**

```

1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H7F3O1\ALEX\10-Jun-2013\
0\# nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=con
nectivity\BS02F1conf1\0,1\C,0,1.742704,0.855797,0.019223\C,0,1.93262
4,-1.983444,-0.050225\C,0,0.557933,0.051052,-0.039761\C,0,2.986013,0.1
98389,0.047512\C,0,3.092554,-1.198186,0.01151\C,0,0.682255,-1.362402,-
0.071746\H,0,3.891984,0.806117,0.098241\H,0,-0.202937,-1.989578,-0.121
418\H,0,1.998857,-3.072077,-0.080582\C,0,-2.0646,-0.226646,0.032708\F,
0,-2.163707,-1.053505,-1.049734\F,0,-3.182841,0.514402,0.088632\F,0,-2

```

```
.020219,-1.005242,1.151162\H,0,4.077668,-1.668809,0.032556\C,0,1.73461
3,2.369274,0.060622\H,0,1.126928,2.7477,0.896225\H,0,1.287052,2.792753
,-0.850693\H,0,2.76315,2.747417,0.164988\C,0,-0.784299,0.692465,-0.076
565\O,0,-0.990073,1.894724,-0.181191\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1
-A\HF=-722.1582567\RMSD=2.873e-09\Dipole=1.7954738,-0.6888866,0.061696
6\Quadrupole=2.2667873,0.4868899,-2.7536772,1.134894,0.0620856,0.66901
75\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\ \@
```

## 288-2

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H7F3O1\ALEX\10-Jun-2013\
0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=con
nectivity\BS02F1conf2\0,1\C,0,-1.158133,0.935908,-0.210617\C,0,-2.88
8848,-1.269803,0.298222\C,0,-0.654117,-0.39523,-0.191761\C,0,-2.53156,
1.117294,0.038117\C,0,-3.388837,0.041083,0.30622\C,0,-1.533673,-1.4812
34,0.034234\H,0,-2.934712,2.132004,0.006093\H,0,-1.124661,-2.491847,0.
012651\H,0,-3.548005,-2.117883,0.490717\C,0,1.939382,0.023642,0.242174
\F,0,2.43673,0.947179,-0.625675\F,0,2.944891,-0.804743,0.585168\F,0,1.
535791,0.673367,1.368581\H,0,-4.446291,0.226762,0.504879\C,0,-0.318636
,2.150087,-0.559\H,0,0.32169,1.963473,-1.432275\H,0,0.340558,2.440641,
0.271275\H,0,-0.972256,3.004294,-0.788663\C,0,0.769137,-0.79589,-0.421
365\O,0,1.087333,-1.806851,-1.029336\\Version=EM64L-G09RevA.02\State=1
-A\HF=-722.1531171\RMSD=7.904e-09\Dipole=-1.627043,0.8156628,0.2828136
\Quadrupole=2.2679745,1.2671211,-3.5350955,1.8624559,-0.4559809,-3.214
0003\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\ \@
```

## 289-1

```
1\1\GINC-LINDEL22\SP\RB3LYP\6-311++G(2d,2p)\C9H7F3O1\ALEX\29-Jul-2013\
0\#\ nmr=giao b3lyp/6-311++g(2d,2p) scrf=(solvent=chloroform) geom=con
nectivity\BS02F2conf1\0,1\C,0,0.651908,-0.925162,-0.010855\C,0,2.532
238,1.157002,-0.006972\C,0,0.207079,0.416919,-0.003869\C,0,2.020742,-1
.210944,-0.014981\C,0,2.982218,-0.181562,-0.00945\C,0,1.170222,1.45432
9,-0.003055\H,0,2.352965,-2.251422,-0.024212\H,0,0.820889,2.487118,-0.
002514\H,0,3.264965,1.967462,-0.010075\C,0,-2.305557,-0.329383,0.00335
7\F,0,-2.172244,-1.12093,-1.100529\F,0,-3.550779,0.171511,0.011162\F,0
,-2.160069,-1.125103,1.102586\C,0,-1.225413,0.812578,-0.000679\O,0,-1.
618002,1.971349,0.000435\H,0,-0.06095,-1.74602,-0.016963\C,0,4.4611,-0
.49802,0.01783\H,0,5.033275,0.217924,-0.59298\H,0,4.660723,-1.515092,-
0.352081\H,0,4.852752,-0.434602,1.048428\\Version=EM64L-G09RevA.02\Sta
te=1-A\HF=-722.1640356\RMSD=3.320e-09\Dipole=2.2609981,-0.6784983,0.01
70455\Quadrupole=3.5697024,-1.0148441,-2.5548583,2.2659443,0.1696184,0
.0028484\PG=C01 [X(C9H7F3O1)]\ \@
```

## 8.10 Zusammenfassung der NMR-Berechnungen

### B3LYP/6-311G++(2d,2p)

Nr.	$^{19}\text{F}_1$	$^{19}\text{F}_2$	$^{19}\text{F}_3$	$^{19}\text{F}_\emptyset$	$^{19}\text{F}_{\text{ref}}$	$^{19}\text{F}_{\text{ref}}^*$ Boltzmann- gewichtung	$\Delta_{\text{calc}}$	$\Delta_{\text{exp}}$	$\Delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$	$ \Delta $	n
Z-283	231.61	245.03	219.70	232.11	-63.44	-	-63.44	-67.20	-3.76	3.76	3.76
E-283	225.86	235.21	221.20	227.43	-58.76	-	-58.76	-62.90	-4.14	4.14	4.14
E-285	231.96	244.34	219.46	231.92	-63.25	-31.71	-63.24	-67.20	-3.96	3.96	3.95
	219.39	244.33	231.98	231.90	-63.23	-30.97	0.00	0.00	0.00	0.00	
	220.30	230.96	245.75	232.34	-63.67	-0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	
	220.37	245.79	231.00	232.39	-63.71	-0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	
286	238.01	239.62	258.18	245.27	-76.60	-76.60	-76.60	-76.00	0.60	0.60	-0.60
287	231.43	231.45	232.76	231.88	-63.21	-63.21	-63.21	-65.70	-2.49	2.49	2.49
58	244.51	236.83	232.62	237.99	-69.32	-34.66	-69.30	-69.40	-0.10	0.10	0.12
	244.49	232.58	236.80	237.96	-69.28	-34.64	0.00	0.00	0.00	0.00	
292	231.19	225.71	222.43	226.44	-57.77	-2.85	-63.51	-67.60	-4.09	4.09	3.98
	217.26	219.35	230.77	222.46	-53.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	233.93	243.35	221.75	233.01	-64.34	-16.23	0.00	0.00	0.00	0.00	
	243.16	231.69	222.03	232.29	-63.62	-44.43	0.00	0.00	0.00	0.00	
290	249.51	236.67	245.27	243.82	-75.15	-4.49	-73.05	-76.90	-3.85	3.85	6.09
	249.49	244.65	237.43	243.86	-75.18	-32.19	0.00	0.00	0.00	0.00	
	237.18	244.09	237.18	239.48	-70.81	-34.47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	249.69	244.57	236.62	243.63	-74.96	-1.89	0.00	0.00	0.00	0.00	
272	238.90	242.30	247.98	243.06	-74.39	-30.78	-73.79	-76.80	-3.01	3.01	2.41
	247.87	240.67	239.75	242.76	-74.09	-27.86	0.00	0.00	0.00	0.00	
	248.00	247.91	236.94	244.28	-75.61	-2.45	0.00	0.00	0.00	0.00	
	246.55	237.20	236.51	240.09	-71.42	-12.69	0.00	0.00	0.00	0.00	
11	230.99	230.99	251.55	237.84	-69.17	-33.42	-68.73	-71.40	-2.67	2.67	3.09
	230.10	230.09	250.75	236.98	-68.31	-35.30	0.00	0.00	0.00	0.00	
E-221	220.07	231.30	245.13	232.17	-63.50	-30.02	-63.42	-66.60	-3.18	3.18	3.24
	231.14	219.91	245.04	232.03	-63.36	-33.41	0.00	0.00	0.00	0.00	
Z-221	224.92	220.72	235.21	226.95	-58.28	-27.03	-58.43	-62.80	-4.37	4.37	4.24
	225.08	222.16	234.45	227.23	-58.56	-31.39	0.00	0.00	0.00	0.00	
E-222	220.51	230.47	245.16	232.05	-63.37	-31.67	-63.37	-66.20	-2.83	2.83	2.83
	230.46	220.51	245.16	232.04	-63.37	-31.70	0.00	0.00	0.00	0.00	
Z-222	223.89	220.02	234.25	226.05	-57.38	-29.76	-57.12	-61.90	-4.78	4.78	4.52
	223.89	220.04	234.28	226.07	-57.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	223.40	218.92	234.20	225.51	-56.84	-27.36	0.00	0.00	0.00	0.00	
	223.40	218.95	234.24	225.53	-56.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
223	239.52	257.66	238.14	245.11	-76.44	-39.57	-76.52	-76.20	0.32	0.32	-0.24
	240.00	257.54	238.27	245.27	-76.60	-36.95	0.00	0.00	0.00	0.00	
3	231.33	233.58	231.33	232.08	-63.41	-63.41	-63.41	-66.10	-2.69	2.69	2.69

<b>9</b>	239.82	234.88	239.28	237.99	-69.32	-31.04	-69.44	-66.20	3.24	3.24	-3.37
	240.30	234.57	239.86	238.24	-69.57	-37.21	0.00	0.00	0.00	0.00	
	240.62	231.67	238.53	236.94	-68.27	-0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	
	239.68	232.32	238.46	236.82	-68.15	-0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>12</b>	261.17	249.28	246.75	252.40	-83.73	-34.54	-83.43	-78.90	4.53	4.53	-4.83
	260.75	249.14	246.67	252.19	-83.52	-30.90	0.00	0.00	0.00	0.00	
	261.21	250.43	242.97	251.54	-82.87	-9.31	0.00	0.00	0.00	0.00	
	260.90	249.92	242.72	251.18	-82.51	-8.68	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>8</b>	239.92	234.60	240.81	238.44	-69.77	-17.23	-69.69	-66.80	2.89	2.89	-2.83
	239.79	240.91	234.02	238.24	-69.57	-16.62	0.00	0.00	0.00	0.00	
	239.78	241.04	234.10	238.31	-69.63	-18.84	0.00	0.00	0.00	0.00	
	240.12	241.02	234.22	238.45	-69.78	-17.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>225</b>	257.27	248.97	243.81	250.02	-81.34	-43.44	-80.95	-77.40	3.55	3.55	-3.94
	257.27	248.97	243.81	250.02	-81.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	256.63	248.08	243.44	249.39	-80.71	-36.81	0.00	0.00	0.00	0.00	
	236.14	239.14	242.02	239.10	-70.43	-0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>226</b>	239.90	234.76	240.42	238.36	-69.69	-4.04	-68.42	-66.10	2.32	2.32	-2.24
	240.91	232.13	239.15	237.40	-68.72	-0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	
	238.54	232.53	238.54	238.31	-69.63	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	
	245.19	232.72	233.11	237.01	-68.34	-64.27	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>71</b>	241.86	246.94	258.07	248.96	-80.29	-28.17	-78.09	-77.40	0.69	0.69	-3.32
	242.95	248.37	258.89	250.07	-81.40	-2.64	0.00	0.00	0.00	0.00	
	242.63	247.95	257.59	249.39	-80.72	-46.38	0.00	0.00	0.00	0.00	
	237.42	241.28	246.46	241.72	-73.05	-0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>72</b>	238.59	235.57	237.40	237.18	-68.51	-36.62	-68.58	-66.10	2.48	2.48	-2.41
	238.82	235.48	237.59	237.30	-68.63	-29.51	0.00	0.00	0.00	0.00	
	239.86	233.74	240.30	237.97	-69.29	-1.43	0.00	0.00	0.00	0.00	
	239.14	234.02	239.60	237.59	-68.92	-1.02	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>59</b>	229.85	230.74	251.13	237.24	-68.57	-24.40	-68.82	-71.80	-2.98	2.98	3.23
	230.95	231.09	250.96	237.66	-68.99	-21.93	0.00	0.00	0.00	0.00	
	230.65	231.53	251.07	237.75	-69.08	-11.88	0.00	0.00	0.00	0.00	
	231.29	230.29	250.63	237.41	-68.73	-10.60	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>61</b>	257.79	238.39	238.04	244.74	-76.07	-37.71	-76.38	-75.90	0.48	0.48	-0.17
	256.95	238.07	239.11	244.71	-76.04	-14.68	0.00	0.00	0.00	0.00	
	258.60	238.17	240.41	245.73	-77.06	-13.42	0.00	0.00	0.00	0.00	
	258.69	238.21	240.38	245.76	-77.09	-10.57	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>62</b>	233.24	231.01	231.20	231.81	-63.14	-34.65	-63.20	-65.60	-2.40	2.40	2.46
	233.02	231.01	231.78	231.94	-63.27	-28.55	0.00	0.00	0.00	0.00	
	233.27	231.00	231.18	231.82	-63.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	233.04	231.04	231.76	231.95	-63.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>291</b>	245.25	226.56	228.68	233.50	-64.83	-12.86	-66.42	-64.10	2.32	2.32	-3.36
	245.64	226.85	228.76	233.75	-65.08	-13.40	0.00	0.00	0.00	0.00	
	239.06	236.60	232.74	236.13	-67.46	-21.81	0.00	0.00	0.00	0.00	
	238.49	236.19	233.38	236.02	-67.35	-18.36	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>288</b>	229.67	249.81	232.29	237.25	-68.58	-67.99	-68.62	-71.70	-3.08	3.08	3.12

# Computerchemischer Anhang

	233.40	245.82	243.58	240.93	-72.26	-0.62	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>289</b>	230.64	251.15	230.68	237.49	-68.82	-68.82	-68.82	-71.70	-2.88	2.88	2.88
<b>Z-285</b>	225.06	234.44	219.65	226.38	-57.71	-0.61	-57.97	-61.80	-3.83	3.83	4.09
	225.77	235.12	219.04	226.65	-57.98	-19.15	0.00	0.00	0.00	0.00	
	219.04	235.11	225.78	226.65	-57.97	-18.80	0.00	0.00	0.00	0.00	
	225.59	219.58	234.71	226.62	-57.95	-19.40	0.00	0.00	0.00	0.00	

## 9 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Äq.	Äquivalente
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktional Theorie
Hex	Hexan
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HREIMS	High Resolution Electron Ionization Mass
HRESIMS	High Resolution Electrospray Ionization
IR	Infrarot
ISC	Intersystem Crossing
kat.	katalytisch
LFP	Laser Flash Photolysis
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PAL	Photoaffinity Labeling
PCM	Polarized Continuum Model
<i>p</i> -TSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
Pyr	Pyridin
RF	Refluxieren
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBME	<i>tert</i> Butylmethylether
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
TFE	Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol
UV	Ultraviolett

## 10 Lebenslauf

### Persönliche Angaben:

---

Geburtsdatum: 03.02.1984  
Geburtsort: Goslar  
Familienstand: ledig

### Schulische Laufbahn:

---

1990-1994: Grundschule Jürgenohl (Goslar)  
1994-1996: Orientierungsstufe Goldene Aue  
(Goslar)  
1996-2004: Christian-von Dohm Gymnasium  
(Goslar)  
Schulabschluss: Allgemeine Hochschulreife

### Wehrdienst:

---

2004-2005: Stationsausbilder, stellvertretender  
Gruppenführer und Soldat der Luft-  
waffensicherungstruppe im Flieger-  
horst Goslar

### Wissenschaftliche Laufbahn:

---

2005-2008: Bachelorstudium der Chemie an der  
Technischen Universität Braun-  
schweig.  
  
2008-2010: Masterstudium der Chemie an der  
Technischen Universität Braun-  
schweig.  
  
Seit 2010: Promotionsstudium der Chemie in der  
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas  
Lindel. Assistent verschiedener  
Praktikanten (B. Sc. Chem. und M. Sc.  
Chem.) und Saalpraktika (AC- und  
OC- Grundpraktikum für Biologen).  
Organisator des OC-F Praktikums  
sowie des zugehörigen Seminares.